

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑪ DE 3138277 C2

⑤ Int. Cl. 4:
A23L 3/34
C 11 D 3/48
A 01 N 31/02

⑰ Aktenzeichen: P 31 38 277.0-41
⑱ Anmeldetag: 25. 9. 81
④ Offenlegungstag: 15. 4. 82
④ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 14. 1. 88

DE 3138277 C2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

③ Unionspriorität: ③ ③ ③
26.09.80 JP P133062-80

⑦ Patentinhaber:
Kabushiki Kaisha Ueno Seiyaku Oyo Kenkyujo,
Osaka, JP

⑦ Vertreter:
Glaeser, J., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 2000 Hamburg

⑦ Erfinder:

Ueno, Ryuzo, Nishinomiya, Hyogo, JP; Kanayama,
Tatsuo, Takarazuka, Hyogo, JP; Fujita, Yatsuka;
Yamamoto, Munemitsu, Nishinomiya, Hyogo, JP

⑤ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-OS 27 31 305
US 42 08 443

⑤ Flüssiges Bakterizid

BEST AVAILABLE COPY

DE 3138277 C2

Patentanspruch

Flüssiges Bakterizid für Nahrungsmittel und Nahrungsmittelverarbeitungs-
 5 maschinen oder -geräte mit einem Gehalt an einer organischen Säure in einer Menge von 1,0 bis 96,7% (G/V) und an Phosphorsäure in einer Menge von 1,0 bis 96,7% (G/V), dadurch gekennzeichnet, daß es noch zusätzlich 98,0 bis 2,3% (G/V) Ethanol und als organische Säure Milchsäure, Essigsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Gluconsäure, Apfelsäure, Ascorbinsäure und/oder Phytinsäure enthält.

Beschreibung

10 Die Erfindung betrifft ein flüssiges Bakterizid für Nahrungsmittel und Nahrungsmittelverarbeitungs-
 maschinen oder -geräte gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs.

Gegenwärtig wird eine Vielzahl von Nahrungsmitteln in großen Mengen an feststehenden Örtlichkeiten
 15 verarbeitet und von dort zu den Verbrauchsplätzen transportiert. Infolgedessen verstreicht ein langer Zeitraum während des Transportes der verarbeiteten Nahrungsmittel von den Herstellern bis zu den Verbrauchern und auch bis die Verbraucher die Nahrungsmittel kochen oder essen. Während dieses Zeitraums treten im allgemeinen verschiedene Probleme auf. Das größte Problem ist das Auftreten einer Nahrungsmittelvergiftung und -fäulnis auf Grund der Infektion durch Mikroorganismen. Große Bemühungen wurden unternommen, um dies zu verhindern.

20 Eine Nahrungsmittelvergiftung oder -fäulnis wird hauptsächlich durch bakterielle Infektion der Rohmaterialien und bakterielle Infektion während der Verarbeitung und des Vertriebes verursacht. In dieser Beziehung wird allgemein angenommen, daß Meerestierpasten, Schinken und Würste ein hohes Ausmaß an Sicherheit besitzen, da sie einer Wärmebehandlung während der Verarbeitung unterliegen. Diese Nahrungsmittel sind jedoch für eine sekundäre Verunreinigung während des Zeitraumes zwischen der Wärmebehandlung und der
 25 Verpackung anfällig. Um eine Nahrungsmittelvergiftung und -fäulnis dieser Nahrungsmittel zu verhindern, ist es notwendig, die Sekundärverunreinigung zu verhindern.

Salate, chinesische Nahrungsmittel, Hamburger, Fleischkugeln und dgl. gehören zu denjenigen verarbeiteten
 Nahrungsmitteln, für die sich in letzter Zeit ein großer Bedarf auf dem japanischen Markt zeigte, wobei der
 30 Bedarf an Salaten, die rohe pflanzliche Stoffe enthalten, besonders hoch ist. Es ist jedoch bekannt, daß die für Salate verwendeten rohen pflanzlichen Stoffe, wie Gurken, Tomaten, Kohl, Chinakohl, Zwiebeln und Sellerie, häufig stark durch Nahrungsmittel vergiftende Bakterien und Fäulungsbakterien verunreinigt sind. Gegenwärtig werden die pflanzlichen Stoffe infizierenden schädlichen Bakterien durch das Blanchiervorgehen bekämpft. Dieses Verfahren hat jedoch den Nachteil, daß es das Eintauchen der pflanzlichen Stoffe in eine bei hoher Temperatur gehaltene Flüssigkeit umfaßt, wobei die Zellen der pflanzlichen Stoffe durch Wärme zerstört
 35 werden und ihr Geschmack stark beeinträchtigt wird. Untersuchungen wurden andererseits unternommen, um die verunreinigenden Bakterien durch ein Eintauch- oder Sprühverfahren unter Anwendung von Natriumhypochlorit, Essigsäure und dgl. zu entfernen. Da jedoch die Chemikalien in hoher Konzentration verwendet werden müssen, verursachen sie leicht aufdringliche Gerüche und beeinflussen nachteilig den Geschmack der Nahrungsmittel und die Gesundheit der Verbraucher.

40 Die Vergiftung des menschlichen Körpers, beispielsweise beim Personal und den Köchen in Nahrungsmittelverarbeitungs-
 betrieben, von Nahrungsmitteln aus dem Meer, von Küken, Hühnern, insbesondere gekochten Hühnern, und Hühnereiern durch nahrungsmittelvergiftende Bakterien stellt gleichfalls ein Problem dar. Zur Entfernung dieser Bakterien ist es allgemeine Praxis, das Material mit einer wäßrigen Lösung von Natriumhypochlorit in einer Konzentration von weniger als 200 ppm (als verfügbares Cl) zu behandeln, jedoch ist der Effekt
 45 dieser Behandlung nicht ausreichend. Wenn das Natriumhypochlorit in einer Konzentration von 200 ppm oder mehr verwendet wird, verbleibt sein Geruch beispielsweise im Hühnerfleisch und dessen Geschmack wird drastisch verschlechtert.

Wasserstoffperoxid hat eine hohe bakterizide Aktivität und wenig schädliche Effekte auf Nahrungsmittel, wenn es in wirksamen Konzentrationen verwendet wird. Da jedoch seine Carcinogenität festgestellt wurde,
 50 kann es nicht zur Nahrungsmittelbehandlung verwendet werden. Andererseits ist gut bekannt, daß Äthylalkohol im weiten Umfang als medizinisches Desinfektionsmittel auf Grund seiner hohen Sicherheit und starken antimikrobiellen Aktivität verwendet wird. In einigen Nahrungsmittelverarbeitungsfabriken wurden Untersuchungen vorgenommen, um die bakterizide Aktivität des Äthylalkohols auszunutzen und nahrungsmittelvergiftende und fäulnis-
 55 regende Bakterien von Nahrungsmitteln zu töten und seinen Konservierungseffekt durch direktes Aufsprühen von Äthylalkohol auf die Nahrungsmittel oder direktes Eintauchen derselben in Äthylalkohol zu erhöhen.

Um einen ausreichenden Effekt mit Äthylalkohol allein zu erhalten, muß die Konzentration des Äthylalkohols
 mindestens 70% sein. Eine derartig hohe Äthylalkoholkonzentration ergibt einen starken Geruch von Äthyl-
 60 alkohole und verschlechtert markant den Geschmack der Nahrungsmittel, oder durch den Äthylalkohol werden Proteine degeneriert, so daß die Qualität der Nahrungsmittel verschlechtert wird und eine Verfärbung auftritt. Anorganische Säuren, wie Phosphorsäure, haben einen starken Sterilisierungseffekt, jedoch müssen sie für einen ausreichenden Effekt in Konzentrationen von mehr als 30% verwendet werden. Bei wirksamen Konzentrationen verbleibt die Reizung und der der Phosphorsäure eigene saure Geschmack in den Nahrungsmitteln, was nicht akzeptabel ist. Organische Säuren, wie Milchsäure oder Essigsäure, zeigen auch einen Sterilisierungseffekt in hohen Konzentrationen. Auch in diesem Fall verschlechtern die ihnen eigenen Gerüche und ihr sehr saurer
 65 Geschmack stark den Geschmack der Nahrungsmittel. Hochkonzentrierter Äthylalkohol, anorganische Säuren und organische Säuren sind als Bakterizide für Nahrungsmittelverarbeitungs-
 maschinen ungeeignet, da sie gleichfalls nachteilig die Arbeitsumgebung auf Grund der ihnen eigenen Gerüche beeinflussen.

Unter diesen Umständen ergaben sich bisher keine wirksamen Mittel für die Entfernung und Tötung schädli-

cher, an Nahrungsmitteln, Nahrungsmittelverarbeitungs-
maschinen oder -geräten anhaftender Mikroorganismen,
trotz der großen Bedeutung dieses Problems in der Nahrungsmittelreinhaltung und der Nahrungsmittelverarbeitung.

Die US-PS 42 08 443 betrifft ein Verfahren zur Hemmung der Fäulnis von Körnern mit hohem Feuchtigkeitsgehalt, bei dem Äthylalkohol in Kombination mit einem Konservierungsmittel verwendet wird. Als Konservierungsmittel sind dort Propionsäure und Sorbinsäure erwähnt. Sorbinsäure ist ein neuerdings unerwünschtes Konservierungsmittel, das nur noch für bestimmte Produkte, z. B. Fisch- und Fleischprodukte, zugelassen ist. Propionsäure ist auf die Verwendung bei Brot und Kuchen beschränkt.

In der DE-OS 27 31 305 sind Präparate, insbesondere zur Konservierung landwirtschaftlicher Produkte, beschrieben. Die Präparate können Salz-, Schwefel- und Phosphorsäure sowie Propionsäure und Äthanol enthalten. Diese Mineralsäuren beeinträchtigen aber den Geschmack des Nahrungsmittels, und wegen der Propionsäure ergibt sich, wie oben erwähnt, eine weitere Einschränkung der Anwendung des Präparats.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein flüssiges Bakterizid für Nahrungsmittel und Nahrungsmittelverarbeitungs-
maschinen oder -geräte anzugeben, welches den Geschmack und die Qualität von Nahrungsmitteln sowie den Ort der Nahrungsmittelverarbeitung nicht beeinträchtigt, eine sehr niedrige Toxizität und eine hohe Sicherheit aufweist und in vielen Nahrungsmittelbereichen einsetzbar ist.

Diese Aufgabe löst die Erfindung mit einem Bakterizid gemäß dem Kennzeichen des Patentanspruchs.

Zusätzlich zu diesen aktiven Bestandteilen kann das Bakterizid gemäß der Erfindung geringe Mengen an Wasser und mehrwertigen Alkoholen, wie Propylenglykol und Glycerin, enthalten. Wenn die Säure oder ihr Salz in Äthylalkohol nicht leicht löslich ist, wird die Zugabe einer geringen Menge Wasser bevorzugt, um ein einheitliches flüssiges Bakterizid zu erhalten.

Das Bakterizid gemäß der Erfindung wird üblicherweise als Lösung in Wasser verwendet. Trotz der Tatsache, daß das Bakterizid die aktiven Bestandteile in sehr niedrigen Konzentrationen enthält, zeigt es bessere bakterizide Effekte als die getrennt verwendeten Einzelbestandteile. Diese wirken also synergistisch zusammen.

Der pH-Wert der wäßrigen Lösung des Bakterizids gemäß der Erfindung beträgt vorzugsweise nicht mehr als 4,0.

Das Bakterizid gemäß der Erfindung weist einen Gehalt an Ethanol, einer organischen Säure und Phosphorsäure auf. Die Mengen betragen 98,0% bis 2,3% (G/V) Ethanol, 95,7 bis 1,0% (G/V) der organischen Säure und 96,7 bis 1,0% (G/V) Phosphorsäure. Üblicherweise wird dieses Bakterizid in Form einer wäßrigen Lösung verwendet, worin die Konzentration an Äthylalkohol 18,6 bis 2,3%, vorzugsweise 14 bis 2,3% (G/V), die Konzentration der organischen Säure 31 bis 1,0% (G/V), vorzugsweise 13,0 bis 1,0% (G/V), und die Konzentration der Phosphorsäure 10 bis 1,0% (G/V) betragen.

Die Anteile und wirksamen Konzentrationen dieser Komponenten in den vorstehend angegebenen Bakteriziden sind lediglich Beispiele, mittels derer die Sterilisation innerhalb 30 Sekunden bewirkt werden kann. Sie können in geeigneter Weise in Abhängigkeit von der Art der zu sterilisierenden Nahrungsmittel, der Kontaktzeit, dem Kontaktverfahren und dgl. geändert werden.

Zur Sterilisierung wird eine wäßrige Lösung des Bakterizids gemäß der Erfindung mit dem Nahrungsmittel oder der Nahrungsmittelverarbeitungs-
maschine oder dem -gerät kontaktiert.

Beispiele für Nahrungsmittel, die in geeigneter Weise nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sterilisiert werden können, umfassen Nahrungsmittel aus dem Meer und Fleischprodukte, wie Fischpasten, Soßen, Schinken und Speck, pflanzliche Produkte, insbesondere Rohkost, wie Gurken, Tomaten, Kohl, Zwiebeln, Salat und Sellerie, verschiedene Arten von Nudeln, Spaghetti, Makaroni, Fleisch, Hühner, Hühnereier und halb-getrocknete oder getrocknete Produkte von Nahrungsmitteln aus dem Meer und Fleisch.

Beispiele für Nahrungsmittelverarbeitungs-
maschinen und -geräte umfassen Kochplatten, Küchenmesser, Nahrungsmittelbehälter, Reinigungstücher und verschiedene in Nahrungsmittelfabriken verwendete Vorrichtungen, wie Rührwerke, Mischer, Homogenisatoren, automatische Schneidgeräte, Förderbehälter und Verpackungen.

Das Aufbringen des Bakterizids kann beispielsweise durch Eintauchen, Aufsprühen und Abwischen erreicht werden.

Da das Bakterizid gemäß der Erfindung eine hohe Bakterizidaktivität bei niedrigen Konzentrationen besitzt, kann die Sterilisierung im allgemeinen erzielt werden, indem die Einwirkungszeit weniger als 30 s beträgt. Ein längeres Kontaktieren verringert den Geschmack und die Qualität der Nahrungsmittel nicht merklich und gibt auch keinen Anlaß zu Sicherheitsproblemen. Schädliche am Personal und den Köchen haftende Bakterien können getötet werden, wenn diese Personen ihre Hände in eine wäßrige Lösung des Bakterizids gemäß der Erfindung tauchen oder ihre Hände mit einer mit der Bakterizidlösung imprägnierten Watte oder Gaze abwischen.

Die Anwendung des Bakterizids gemäß der Erfindung in dieser Weise verhindert eine Nahrungsmittelvergiftung und erhöht die Konservierung der verarbeiteten Nahrungsmittel, wobei ihre Fäulnis während eines langen Zeitraums gehemmt wird.

Das folgende Versuchsbeispiel und die Beispiele erläutern die Erfindung.

Im Beispiel 1 wurden die wirksamen Kombinationen der bakteriziden Komponenten in vitro unter Anwendung von *Escherichia coli* (NIH-JC-2) geprüft. Dieser Mikroorganismus ist das wichtigste Bakterium zur Anzeige einer Nahrungsmittelverschmutzung.

In den Beispielen 2 bis 8 wurden Bakterizide auf Nahrungsmittel angewandt.

Sämtliche Prozentsätze in diesen Beispielen sind in Prozent (Gewicht/Volumen) angegeben.

Beispiel I

Drei Gemische mit den nachstehenden Zusammensetzungen wurden hergestellt und auf ihre bakterizide Wirksamkeit wie folgt untersucht.

5	Gemisch A	
	Äthylalkohol	87,0%
	Milchsäure	8,7%
10	Phosphorsäure	4,3%
	insgesamt	100%
	Gemisch B	
15	Äthylalkohol	61,7%
	Milchsäure	37,0%
	Phosphorsäure	1,3%
	insgesamt	100%
20	Gemisch C	
	Äthylalkohol	57,0%
	Milchsäure	61,7%
	Phosphorsäure	1,3%
25	insgesamt	100%

Escherichia coli (NIH-JC-2) wurde in Gehirn-Herz-Infusionsbrühe (BHI) inokuliert und bei 37°C während 24 Stunden kultiviert. Die Kulturbede wurde auf 1/10 mit sterilisierter physiologischer Salzlösung verdünnt. Die erhaltene *Escherichia coli*-Suspension wurde als Probe verwendet.

- 30 1 ml der Bakterien suspension wurde jeweils zu 9 ml einer Testlösung gegeben, welche durch Zusatz von physiologischer Salzlösung zu jedem der vorgenannten Gemische A, B und C hergestellt worden war, so daß die in der Tabelle I angegebenen Konzentrationen dieser Gemische eingestellt wurden. Diese Suspension und die Lösung wurden unmittelbar vermischt und bei 20°C gehalten. Nach einer Kontaktzeit von 30 s wurde mittels einer Platinschleife eine Probe aus dem Gemisch in eine frische BHI-Brühe inokuliert und bei 37°C während 48 h
- 35 kultiviert. Das Wachstum der Bakterien in der Kulturbede wurde mit dem unbewaffneten Auge beobachtet. Falls kein Wachstum des Bakteriums festgestellt wurde, wurde das Ergebnis mit (–) bewertet, was bedeutet, daß eine vollständige Sterilisierung möglich war, und wenn ein Wachstum des Bakteriums festgestellt wurde, wurde das Ergebnis mit (+) bewertet, was bedeutet, daß eine Sterilisierung unmöglich war. Die Konzentrationen der Stoffe, die zur vollständigen Sterilisierung erforderlich waren, wurden gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle I
- 40 enthalten.

Tabelle I

Bakterizid	Konzentration (%)	Konzentration der Bestandteile in der wäßrigen Lösung (%)			Kontaktzeit				5
		Äthylalkohol	Milchsäure	Phosphorsäure	30 s	1 min	5 min	10 min	
Gemisch A	10	8,70	0,87	0,43	-	-	-	-	10
	7	6,09	0,609	0,301	-	-	-	-	
	5	4,35	0,435	0,215	+	+	+	-	
	3	2,61	0,261	0,129	+	+	+	-	
	1	0,87	0,087	0,043	+	+	+	+	
Gemisch B	10	6,17	3,70	0,13	-	-	-	-	15
	7	4,32	2,59	0,091	-	-	-	-	
	5	3,09	1,85	0,065	-	-	-	-	
	3	1,85	1,11	0,039	+	+	+	-	
	1	0,617	0,370	0,013	+	+	+	+	
Gemisch C	10	3,70	6,17	0,13	-	-	-	-	20
	7	2,59	4,319	0,091	-	-	-	-	
	5	1,85	3,085	0,065	-	-	-	-	
	3	1,11	1,851	0,039	+	+	+	-	
	1	0,370	0,617	0,013	+	+	+	+	
Milchsäure	20				+	+	+	+	30
Phosphorsäure	20				+	+	+	+	
Äthylalkohol	40				-	-	-	-	
	35				+	+	+	+	35
	30				+	+	+	+	
	20				+	+	+	+	
Kein Zusatz	0				+	+	+	+	

Wie aus Tabelle I ersichtlich, war der Bakterizideffekt am stärksten mit der Mischung C und weniger stark mit der Mischung A, während das Gemisch B dazwischen lag. Jedes der Gemische zeigte einen Bakterizideffekt, wenn die Konzentrationen an Äthylalkohol, Milchsäure und Phosphorsäure weit kleiner waren als die wirksamen Konzentrationen dieser Komponenten bei Einzelverwendung. Somit ergab sich ein markanter synergistischer Effekt.

Beispiel 2

Die bakterizide Wirkung der in der Tabelle II aufgeführten Stoffe auf Bakterien an Krabbenschenkelartigem Fischkuchen (Kamaboko-ähnliches Produkt), dessen Infektion durch Coli-Bakterien besonders gut feststellbar ist, wurde untersucht.

Gefrorener Alaska-Schellfisch	1 kg
Salz	30 g
L-Glutaminsäure	100 g
Krebsaroma	5 g
Kartoffelstärke	50 g
Eiswasser	300 g
Insgesamt	1485 g

Ein zerschnittenes Fleisch der vorstehenden Zubereitung wurde zu einem Block mit einem Gewicht von etwa 1 kg geformt und an einer Platte befestigt. Das Produkt wurde bei 40°C während 1 h gehalten, und seine Oberfläche wurde mit natürlichem roten Farbstoff gefärbt. Das Produkt wurde bei 90°C während 1 h dampfbehandelt und gekühlt.

Die Platte wurde von dem erhaltenen Produkt entfernt und während 10 s in eine Suspension von Escherichia coli (NIH-JC-2) getaucht, so daß die Bakterien vollständig anhafteten. Der verunreinigte Block wurde dann während 30 s in eine wäßrige Lösung der Gemische A, B und C in den in Tabelle II angegebenen Konzentrationen eingetaucht. Unmittelbar anschließend wurde er entnommen. Die Standardplattenzählung wurde nach einem üblichen Plattenverdünnungsverfahren unter Anwendung eines Standardagar-Kulturmediums durchge-

führt. Die Anzahl der Organismen der Coliform wurde nach dem Plattenverdünnungsverfahren unter Anwendung eines Desoxycholat-Agarkulturm mediums ermittelt. Zum Vergleich wurde die Anzahl der Bakterien in der gleichen Weise unmittelbar nach dem Eintauchen des Blocks in die Bakteriensuspension oder nach weiterem Eintauchen in Wasserstoffperoxidlösung oder Äthylalkohollösung bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle II zusammengefaßt.

Die Ergebnisse zeigen, daß das bakterizide Mittel gemäß der Erfindung eine vollständige Sterilisierung bei einer äußerst niedrigen Konzentration bewirkt, die $1/10$ bis $1/14$ der wirksamen Konzentration von Äthylalkohol allein beträgt. Die Konzentration der notwendigen Konzentration des Äthylalkohols in dem Gemisch war weit niedriger und beträgt etwa $1/11$ bis $1/38$ der bei alleiniger Verwendung von Äthylalkohol erforderlichen Konzentration. Das gleiche läßt sich hinsichtlich der weiteren Komponenten feststellen. Dies bedeutet, daß die Kombination der Komponenten gemäß der Erfindung einen markanten synergistischen Effekt ergibt und daß deshalb gleichzeitig die üblichen Probleme der Beeinträchtigung der Qualität der Nahrungsmittel, der Arbeitsplätze und die Sicherheit gelöst werden.

Tabelle II

Bakterizid	Konzentration des Bakterizids	Konzentrationen (%)			Nach der Eintauchbehandlung	
		Äthylalkohol	Milchsäure	Phosphorsäure	Standard-Platten-zählung	Anzahl der Organismen der Coliform
	(%)				(Zellen/g)	(Zellen/g)
Nicht-behandelt (unmittelbar nach dem Aufbringen der Bakterien)					$9,9 \times 10^4$	$1,3 \times 10^3$
Destilliertes Wasser					$3,0 \times 10^3$	$2,1 \times 10^2$
Wasserstoffperoxid	0,05				$2,1 \times 10^3$	$1,1 \times 10^2$
Gemisch A	10	8,70	0,87	0,43	0	0
	7	6,09	0,609	0,301	0	0
	5	4,35	0,435	0,215	$9,2 \times 10^2$	$6,3 \times 10$
	3	2,61	0,261	0,129	$2,5 \times 10^3$	$1,80 \times 10^2$
Gemisch B	1	0,87	0,087	0,043	$2,7 \times 10^3$	$1,90 \times 10^2$
	10	6,17	3,70	0,13	0	0
	7	4,32	2,59	0,091	0	0
	5	3,085	1,85	0,065	0	0
Gemisch C	3	1,851	1,11	0,039	$8,1 \times 10^2$	$5,2 \times 10$
	1	0,617	0,370	0,013	$2,6 \times 10^3$	$2,11 \times 10^2$
	10	3,70	6,17	0,13	0	0
	7	2,59	4,319	0,091	0	0
Äthylalkohol	5	1,85	3,085	0,065	0	0
	3	1,11	1,851	0,039	$2,5 \times 10^2$	$6,1 \times 10$
	1	0,370	0,617	0,013	$2,7 \times 10^2$	$1,75 \times 10^2$
	70				0	0
	60				$2,5 \times 10^3$	$1,5 \times 10^2$

Um den Einfluß des bakteriziden Mittels gemäß der Erfindung auf den Geschmack der Nahrungsmittel zu untersuchen, wurde das in vorstehender Weise hergestellte Pastenprodukt von der Platte entfernt und unmittelbar dann während 30 s in eine wäßrige Lösung jeder der verschiedenen Bakterizide eingetaucht. Es wurde dann einem organoleptischen Test durch zehn Personen auf ungewöhnlichen Geschmack oder ungewöhnlichen Geruch unterzogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle III enthalten.

Es ist aus Tabelle III ersichtlich, daß die Bakterizide gemäß der Erfindung keinen Effekt auf den Geschmack von Nahrungsmitteln zeigen, wenn ihre Konzentrationen nicht mehr als 30% betragen. Da eine Konzentration von 30% weit höher als die aus Tabelle II ersichtlichen wirksamen Konzentrationen liegt, ist klar ersichtlich, daß die Bakterizide gemäß der Erfindung ohne irgendeinen schädlichen Effekt auf den Geschmack der Nahrungsmittel verwendet werden können.

Tabelle III

Bakterizid	Konzentration des Bakterizids (%)	Anzahl der Personen, die einen ungewöhnlichen Geschmack oder einen ungewöhnlichen Geruch des Fischproduktes feststellten (insgesamt 10 Personen)
Destilliertes Wasser	—	0
Wasserstoffperoxid	0,05	0
Gemisch A	40	4
	30	0
Gemisch B	40	5
	30	0
Gemisch C	40	8
	30	0
Äthylalkohol	70	10
	60	8

Beispiel 3

In diesem Beispiel wurden die bakteriziden Effekte jeder der in den Tabellen IV und V aufgeführten Stoffe auf Zwiebeln (etwa 100 g) und Gurken (etwa 100 g), deren Infektion durch schädliche Bakterien am stärksten unter den genießbaren pflanzlichen Produkten ist, in der gleichen Weise wie in Beispiel 2 untersucht. Die Ergebnisse sind in den Tabellen IV und V aufgeführt.

Die Gurken wurden einem organischen Test in der gleichen Weise wie in Beispiel 2 unterworfen. Die Ergebnisse sind in Tabelle VI enthalten.

Tabelle IV

Bakterizid	Konzentration des Bakterizids (%)	Konzentrationen (%)			Nach der Eintauchbehandlung	
		Äthyl- alkohol	Milch- säure	Phosphor- säure	Standard- platten- zählung (Zellen/g)	Anzahl der Organismen der Coliform (Zellen/g)
Nicht-behandelt (unmittelbar nach dem Aufbringen der Bakterien)	—				$5,3 \times 10^6$	$1,7 \times 10^4$
Blanchierung*)	—				$2,5 \times 10^2$	0
Destilliertes Wasser	—				$2,25 \times 10^6$	$8,4 \times 10^4$
Wasserstoffperoxid	0,02				$3,3 \times 10^6$	$3,0 \times 10^2$
Gemisch A	10	8,70	0,87	0,43	0	0
	7	6,09	0,609	0,301	$4,4 \times 10^4$	0
	5	4,35	0,435	0,215	$2,5 \times 10^6$	$6,7 \times 10^3$
	3	2,61	0,261	0,129	$2,11 \times 10^6$	$5,4 \times 10^4$
	1	0,87	0,087	0,043	$2,80 \times 10^6$	$6,9 \times 10^4$
Gemisch B	10	6,17	3,70	0,13	0	0
	7	4,319	2,59	0,091	0	0
	5	3,085	1,85	0,065	0	0
	3	1,851	1,11	0,039	$2,30 \times 10^3$	$5,2 \times 10^3$
	1	0,677	0,370	0,013	$2,18 \times 10^6$	$6,7 \times 10^4$
Gemisch C	10	3,70	6,17	0,13	0	0
	7	2,59	4,319	0,091	0	0
	5	1,85	3,085	0,065	0	0
	3	1,11	1,851	0,039	$5,1 \times 10^3$	$5,9 \times 10^2$
	1	0,370	0,617	0,013	$2,12 \times 10^6$	$8,2 \times 10^4$
Äthylalkohol	70				$3,8 \times 10^3$	$1,3 \times 10^2$

*) Eingetaucht in warmes Wasser bei 80°C während 30 s.

Tabelle V

Bakterizid	Konzentration des Bakterizids (%)	Konzentrationen (%)			Nach der Eintauchbehandlung	
		Äthylalkohol	Milchsäure	Phosphorsäure	Standardplattenzählung (Zellen/g)	Anzahl der Organismen der Coliform (Zellen/g)
Nicht-behandelt (unmittelbar nach dem Aufbringen der Bakterien)					$7,9 \times 10^5$	$2,4 \times 10^4$
Blanchierung*)					0	0
Destilliertes Wasser	—				$1,45 \times 10^3$	$4,1 \times 10^3$
Wasserstoffperoxid	0,02				$3,9 \times 10^1$	$9,2 \times 10^3$
Gemisch A	10	8,70	0,87	0,43	0	0
	7	6,09	0,609	0,301	0	0
	5	4,35	0,435	0,215	$5,3 \times 10^3$	$4,6 \times 10^2$
	3	2,61	0,261	0,129	$8,9 \times 10^4$	$3,9 \times 10^3$
	1	0,87	0,087	0,043	$1,29 \times 10^5$	$4,0 \times 10^3$
Gemisch B	10	6,17	3,70	0,13	0	0
	7	4,319	2,59	0,091	0	0
	5	3,085	1,85	0,065	0	0
	3	1,831	1,11	0,039	$6,9 \times 10^2$	$2,9 \times 10^2$
	1	0,617	0,370	0,013	$7,2 \times 10^4$	$3,8 \times 10^3$
Gemisch C	10	3,70	6,17	0,13	0	0
	7	2,59	4,319	0,091	0	0
	5	1,85	3,085	0,065	0	0
	3	1,11	1,851	0,039	$7,3 \times 10^4$	$3,7 \times 10^2$
	1	0,370	0,617	0,013	$1,32 \times 10^5$	$3,7 \times 10^3$
Äthylalkohol	70				$8,8 \times 10^3$	$9,0 \times 10^2$

*) Eingetaucht in warmes Wasser bei 80°C während 30 s.

Tabelle VI

Bakterizid	Konzentration (%)	Anzahl der Personen, die einen ungewöhnlichen Geschmack oder ungewöhnlichen Geruch der Gurken feststellten (insgesamt 10 Personen)
Blanchierung		5
Destilliertes Wasser	—	0
Wasserstoffperoxid	0,05	0
Gemisch A	40	4
	30	0
Gemisch B	40	6
	30	0
Gemisch C	40	9
	30	1
	20	0
Äthylalkohol	70	10
	60	9

Beispiel 4

In diesem Beispiel wurde das in Beispiel 1 beschriebene Gemisch B angewandt, um an pflanzlichen Produkten anhaftende Bakterien zu töten.

- 5 Zu Vierteln geschnittene Gurken und Kohl wurden mit Wasser gewaschen und in die in Tabelle VII aufgeführten Bakterizide eingetaucht. Die Anzahl der Bakterien wurde nach dem üblichen Plattenverdünnungsverfahren in der gleichen Weise wie in Beispiel 2 untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle VII enthalten.

Tabelle VII

10 Pflanzliches Produkt	Bakterizid	Konzentration des Bakterizids	Eintauchzeit	Nach der Eintauchbehandlung	
15		(%)	(min)	Standard-platten-zählung (Zellen/g)	Anzahl der Organismen der Coliform (Zellen/g)
20 Gurken*)	Lediglich mit Wasser gewaschen			$4,0 \times 10^6$	$1,56 \times 10^3$
	Gemisch B	2%	10	$3,9 \times 10^5$	0
			20	$7,2 \times 10^4$	0
			30	$5,4 \times 10^4$	0
			30	$2,4 \times 10^4$	0
25	Natriumhypochlorit (als verfügbares Cl)	200 ppm	30	$2,4 \times 10^5$	$8,5 \times 10^2$
30 Kohl*)	Lediglich mit Wasser gewaschen			$3,1 \times 10^5$	$1,3 \times 10^5$
	Gemisch B	1,0%	30	$7,9 \times 10^5$	0
		0,7%	30	$3,2 \times 10^2$	0
		0,5%	30	$2,8 \times 10^2$	$5,0 \times 10$

- 35 *) Die Gurke wurde an der Oberfläche geschlitzt; der Kohl war eine Probe, die wahllos aus zahlreichen Kohlköpfen gewählt wurde. Die Anzahl der Bakterien je Gramm wurde unter Anwendung von jeweils 10 g dieser Proben ermittelt.

Beispiel 5

- 40 Die Wirkung der in Tabelle VIII aufgeführten Bakterizide auf an der Oberfläche von Brathähnchen anhaftende Bakterien wurde untersucht.

Der Test wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 2 durchgeführt, wozu einem Huhn 51 g Fleisch nahe des Flügels entnommen wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle VIII aufgeführt und belegen die hohe Qualität der Bakterizide gemäß der Erfindung.

- 45 Wenn der vorstehende Test mit der Ausnahme wiederholt wurde, daß das gesamte Fleisch eines Huhnes verwendet wurde, wurden keine Bakterien (allgemeine Bakterien und Organismen der Coliform) festgestellt, wenn das Gemisch A in einer Menge von 5%, das Gemisch B in einer Menge von 3% und das Gemisch C in einer Menge von 3% verwendet wurden. Bei niedrigeren Konzentrationen als in der Tabelle VIII aufgeführt, wurde eine vollständige Sterilisierung erhalten.

- 50 Durch die gleichen Tests wurde festgestellt, daß die Bakterizide gemäß der Erfindung in gleicher Weise wirksam für Ochsenfleisch, Schweinefleisch und frische Meerestiere sind.

Tabelle VIII

Bakterizid	Konzentration des Bakterizids (%)	Konzentration der Bestandteile			Nach der Eintauchbehandlung		
		Äthylalkohol	Milchsäure	Phosphorsäure	Standardplattenzählung (Zellen/10 × 10 cm ²)	Anzahl der Organismen der Coliform (Zellen/10 × 10 cm ²)	
Nicht-behandelt (unmittelbar nach dem Aufbringen der Bakterien)	—				$6,3 \times 10^6$	$3,8 \times 10^4$	10
Destilliertes Wasser	—				$4,2 \times 10^6$	$3,5 \times 10^4$	15
Natriumhypochlorit	0,02				$3,7 \times 10^6$	$3,9 \times 10^4$	
Gemisch A	10	8,70	0,87	0,43	0	0	
	7	6,09	0,609	0,301	0	0	
	5	4,35	0,435	0,215	$3,9 \times 10^5$	$8,7 \times 10^2$	20
	3	2,61	0,261	0,129	$3,8 \times 10^6$	$2,9 \times 10^4$	
	1	0,87	0,087	0,043	$4,1 \times 10^6$	$3,7 \times 10^4$	
Gemisch B	10	6,17	3,70	0,13	0	0	
	7	4,319	2,59	0,091	0	0	25
	5	3,085	1,85	0,065	0	0	
	3	1,851	1,11	0,039	$5,1 \times 10^4$	$7,8 \times 10^2$	
	1	0,617	0,370	0,016	$3,9 \times 10^6$	$2,9 \times 10^4$	
Gemisch C	10	3,70	6,17	0,13	0	0	30
	7	2,59	4,319	0,091	0	0	
	5	1,85	3,085	0,065	0	0	
	3	1,11	1,851	0,039	$4,8 \times 10^4$	$6,7 \times 10^2$	
	1	0,370	0,617	0,013	$3,7 \times 10^6$	$3,2 \times 10^4$	35
Äthylalkohol	70				$9,8 \times 10^5$	$2,9 \times 10^4$	

Beispiel 6

Die Wirkung der in Tabelle IX aufgeführten Bakterizide wurden mit Hühnereiern getestet.

Escherichia coli wurde auf etwa 67 g Eier in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 gebracht, und die Eier wurden dann während 30 s in eine wäßrige Lösung des Bakterizids eingetaucht. Dann wurden die Oberflächen der Eier abgewischt und die Standardplattenzählung und die Anzahl der Organismen der Coliform wurden ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle IX enthalten.

Es ist aus Tabelle IX ersichtlich, daß die Bakterizide gemäß der Erfindung bei Eiern sehr wirksam sind.

Tabelle IX

Bakterizid	Konzentration des Bakterizids	Konzentration der Bestandteile (%)			Nach der Eintauchbehandlung	
		Äthylalkohol	Milchsäure	Phosphorsäure	Standardplattenzählung (Zellen/ $10 \times 10 \text{ cm}^2$)	Anzahl der Organismen der Coliform (Zellen/ $10 \times 10 \text{ cm}^2$)
5	(%)					
10	Nicht behandelt (unmittelbar nach dem Aufbringen der Bakterien)	—			$5,5 \times 10^4$	$7,5 \times 10^2$
15	Destilliertes Wasser	—			$2,8 \times 10^4$	$5,8 \times 10^2$
	Natriumhypochlorit	0,02			$8,1 \times 10^3$	$4,1 \times 10^2$
	Gemisch A	10	8,70	0,87	0	0
		7	6,09	0,609	0	0
20		5	4,35	0,435	$2,7 \times 10^3$	$9,8 \times 10$
		3	2,61	0,261	$2,5 \times 10^4$	$5,3 \times 10^2$
		1	0,87	0,087	$2,5 \times 10^4$	$5,2 \times 10^2$
	Gemisch B	10	6,17	3,70	0	0
25		7	4,319	2,59	0	0
		5	3,085	1,85	0	0
		3	1,851	1,11	$5,1 \times 10^2$	$9,7 \times 10$
		1	0,617	0,370	$3,1 \times 10^4$	$4,9 \times 10^2$
30	Gemisch C	10	3,70	6,17	0	0
		7	2,59	4,319	0	0
		5	1,85	3,085	0	0
		3	1,11	1,851	$4,8 \times 10^3$	$5,8 \times 10$
35		1	0,370	0,617	$8,0 \times 10^4$	$4,2 \times 10^2$
	Äthylalkohol	70			$3,9 \times 10^3$	$5,1 \times 10$

Beispiel 7

40 In diesem Beispiel wurde die Wirksamkeit der in Tabelle X aufgeführten Bakterizide auf an der Oberfläche von Schinken anhaftende Bakterien getestet.

1,5% Salz, 120 ppm Natriumnitrit, 550 ppm Natriumerythorbat und 0,3% Natriumtripolyphosphat wurden einheitlich in etwa 2 kg Fleisch aus dem Schinkenteil eines Hausschweines injiziert. Das Fleisch wurde dann gerieben und geknetet, mit einem Baumwolltuch umwickelt und mit einem Faden verschnürt. Es wurde dann bei 40°C während 3 h getrocknet und bei 57°C während 4 h geräuchert, um den Schinken zu bilden. Der Schinken wurde bei 0°C über Nacht gelagert und als Testprobe verwendet.

Eine vorkultivierte Suspension von *Escherichia coli* und *Lactobacillus vulgaricus* wurden in physiologischer Salzlösung zur Herstellung einer Bakteriensuspension suspendiert.

50 Die Schinkenprobe wurde in Blöcke jeweils mit dem Gewicht von etwa 200 g geschnitten. Die Blöcke wurden während 5 s in die Bakteriensuspension eingetaucht, so daß die Bakterien an der Oberfläche der Blöcke anhafteten. Die Blöcke wurden dann in jede der in Tabelle X aufgeführte Bakterizidlösung während eines bestimmten Zeitraumes eingetaucht und dann entnommen. Dann wurde der Oberflächenteil jedes Blockes aseptisch abgeschnitten und homogenisiert. Die Anzahl der Bakterien wurde gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle X enthalten.

55

60

65

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

DE 3138277 A1

- (21) Aktenzeichen:
(22) Anmeldetag:
(43) Offenlegungstag:

P 31 38 277.0-41
25. 9. 81
15. 4. 82

A 01 N 31/02

A 01 N 37/00
A 01 N 59/26
A 01 N 59/00
A 23 L 3/34
A 61 L 2/18

Behördeneigentum

- (34) Unionspriorität: (32) (33) (31)
26.09.80 JP P133062-80

- (71) Anmelder:
Kabushiki Kaisha Ueno Seiyaku Oyo Kenkyujo, Osaka, JP

- (74) Vertreter:
Kohler, M., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Gernhardt, C.,
Dipl.-Ing., 8000 München; Glaeser, J., Dipl.-Ing., Pat.-Anw.,
2000 Hamburg

- (72) Erfinder:

Ueno, Ryuzo, Nishinomiya, Hyogo, JP; Kanayama, Tatsuo,
Takarazuka, Hyogo, JP; Fujita, Yatsuka; Yamamoto,
Munemitsu, Nishinomiya, Hyogo, JP

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- (54) Flüssiges Bakterizid für Nahrungsmittel und Nahrungsmittel-Verarbeitungsmaschinen oder -geräte

Es wird ein flüssiges Bakterizid für Nahrungsmittel und Nahrungsmittel-Verarbeitungsmaschinen oder -geräte vorgeschlagen, welches als aktive Bestandteile Athylalkohol und eine organische Säure oder deren Salze und/oder eine anorganische Säure oder deren Salze enthält. (3138277)

DE 3138277 A1

DE 3138277 A1

WILGAND NIEMANN
KOHLER GERNHARDT GLAESER

PATENTANWÄLTE
European Patent Attorneys

3138277

MÜNCHEN
DR. E. WIEGAND†
(1932-1970)
DR. M. KOHLER
DIPL.-ING. C. GERNHARDT

HAMBURG
DIPL.-ING. J. GLAESER

DIPL.-ING. W. NIEMANN
OF COUNSEL

TELEFON: 089-55 54 76/7
TELEGRAMME: KARPAIENT
TELEX: 529068 KARP D

D-8000 MÜNCHEN 2
HERZOG-WILHELM-STR. 16

W. 44051/81 - Ko/Ne

Patentansprüche

1. Flüssiges Bakterizid für Nahrungsmittel und Nahrungsmittel-Verarbeitungsmaschinen oder -geräte,
5 dadurch gekennzeichnet, dass das Bakterizid als aktive Bestandteile Äthylalkohol und/oder eine organische Säure oder ein Salz hiervon und/oder eine anorganische Säure oder ein Salz hiervon enthält.
- 10 2. Bakterizid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als aktive Bestandteile Äthylalkohol, eine organische Säure oder ihr Salz und eine anorganische Säure oder ihr Salz enthält.
- 15 3. Bakterizid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es Äthylalkohol und die organische Säure oder ihr Salz als aktive Bestandteile enthält.
- 20 4. Bakterizid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es Äthylalkohol und die anorganische Säure oder ihr Salz als aktive Bestandteile enthält.
5. Bakterizid nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Säure aus Milchsäure,

Essigsäure, Weinsäure, Gluconsäure, Zitronensäure, Ascorbinsäure, Äpfelsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure. und/oder Phytinsäure besteht und das organische Säuresalz aus den Natrium-, Kalium-, Calcium- und Magnesiumsalzen dieser organischen Säuren besteht.

6. Bakterizid nach Anspruch 1, 2 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass die anorganische Säure aus Phosphorsäure, kondensierter Phosphorsäure (saure Pyrophosphorsäure, Hexametaphosphorsäure, Ultraphosphorsäure und dgl.), Salzsäure, Schwefelsäure und/oder Salpetersäure besteht, und das anorganische Säuresalz aus den Natrium-, Kalium-, Calcium- und/oder Magnesiumsalzen dieser anorganischen Säuren besteht.

7. Bakterizid nach Anspruch 1, 2, 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, dass es 99,9 bis 2,0 % (Gewicht/Volumen) an Äthylalkohol und 0,1 bis 98,0 % (G/V) der organischen Säure oder ihres Salzes und/oder der anorganischen Säure oder ihres Salzes enthält.

8. Bakterizid nach Anspruch 1, 2, 5, 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, dass es 98,0 bis 2,3 % (G/V) an Äthylalkohol, 1,0 bis 96,7 % (G/V) der organischen Säure oder ihres Salzes und 1,0 bis 96,7 % (G/V) der anorganischen Säure oder ihres Salzes enthält.

9. Bakterizid nach Anspruch 1, 2, 5, 6, 7 und 8, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Säure aus Milchsäure und die anorganische Säure aus Phosphorsäure besteht.

10. Bakterizid nach Anspruch 1, 3 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass es 99,4 bis 20 % (G/V) an Äthylalkohol und 0,6 bis 80 % (G/V) der organischen Säure oder ihres Salzes enthält.
- 5
11. Bakterizid nach Anspruch 1, 3, 5 und 10, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Säure aus Milchsäure, Essigsäure oder Phytinsäure besteht.
- 10
12. Bakterizid nach Anspruch 1, 4 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass es 99,9 bis 20 % (G/V) an Äthylalkohol und 0,1 bis 80 % (G/V) der anorganischen Säure oder ihres Salzes enthält.
- 15
13. Bakterizid nach Anspruch 1, 4, 6 und 12, dadurch gekennzeichnet, dass die anorganische Säure aus Phosphorsäure, Ultraphosphorsäure oder Salpetersäure besteht.
- 20
14. Verfahren zur Sterilisierung von Nahrungsmitteln oder Nahrungsmittel-Verarbeitungsmaschinen oder -geräte, dadurch gekennzeichnet, dass ein flüssiges Bakterizid, welches Äthylalkohol, eine organische Säure und/oder ihr Salz und/oder eine anorganische Säure oder
- 25
- ihr Salz als aktive Bestandteile enthält, in Wasser gelöst wird und die erhaltene wässrige Lösung mit dem Nahrungsmittel oder der Nahrungsmittel-Verarbeitungsmaschine oder -Utensil kontaktiert wird.
- 30
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass Bakterizide, welche Äthylalkohol, die organische Säure oder ihr Salz und die anorganische Säure oder ihr Salz als aktive Bestandteile enthalten, verwendet werden.

16. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass ein flüssiges Bakterizid, welches Äthylalkohol und die organische Säure oder ihr Salz als aktive Bestandteile enthält, verwendet wird.

5

17. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass ein flüssiges Bakterizid, welches Äthylalkohol und die anorganische Säure oder ihr Salz als aktive Bestandteile enthält, verwendet wird.

10

18. Verfahren nach Anspruch 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass als organische Säure Milchsäure, Essigsäure, Weinsäure, Gluconsäure, Zitronensäure, Ascorbinsäure, Äpfelsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure und/oder Phytinsäure und als ihre Salze die Natrium-, Kalium-, Calcium- und Magnesiumsalze dieser organischen Säuren verwendet werden.

19. Verfahren nach Anspruch 14, 15 und 17, dadurch gekennzeichnet, dass als anorganische Säure Phosphorsäure, saure Pyrophosphorsäure, Hexametaphosphorsäure, Ultraphosphorsäure, Salzsäure, Schwefelsäure und/oder Salpetersäure und als ihre Salze die Kalium-, Natrium-, Calcium- und Magnesiumsalze dieser anorganischen Säuren verwendet werden.

20. Verfahren nach Anspruch 14, 15, 18 und 19, dadurch gekennzeichnet, dass eine wässrige Lösung des Bakterizids, welche 0,5 bis 35 % (G/V) an Äthylalkohol und 0,005 bis 20 % (G/V) der organischen Säure oder ihres Salzes und/oder der anorganischen Säure oder ihres Salzes enthält, verwendet wird.

21. Verfahren nach Anspruch 14, 15, 18, 19 und 20, dadurch gekennzeichnet, dass eine wässrige Lösung

des Bakterizids, welche 1 bis 18,6 % (G/V) an Äthyl-
alkohol, 0,3 bis 31 % (G/V) der organischen Säure oder
ihres Salzes und 0,03 bis 10 % (G/V) der anorganischen
Säure oder ihres Salzes enthält, verwendet wird.

5

22. Verfahren nach Anspruch 14, 15, 18, 19, 20
und 21, dadurch gekennzeichnet, dass als organische
Säure Milchsäure und als anorganische Säure Phosphor-
säure verwendet werden.

10

23. Verfahren nach Anspruch 14, 16, 18 und 20,
dadurch gekennzeichnet, dass eine wässrige Lösung des
Bakterizids, die 5 bis 35 % (G/V) an Äthylalkohol und
0,5 bis 20 % (G/V) der organischen Säure oder ihres
15 Salzes enthält, verwendet wird.

24. Verfahren nach Anspruch 14, 17, 19 und 20,
dadurch gekennzeichnet, dass eine wässrige Lösung des
Bakterizids, die 5 bis 35 % (G/V) an Äthylalkohol und
20 0,005 bis 20 % (G/V) der anorganischen Säure oder ihres
Salzes enthält, verwendet wird.

25. Verfahren nach Anspruch 14 bis 24, dadurch
gekennzeichnet, dass eine wässrige Lösung des Bakterizids,
25 die einen pH-Wert von nicht mehr als 4,0 besitzt, ver-
wendet wird.

WIEGAND NIEMANN
KOHLER GERNHARDT GLAESER

PATENTANWÄLTE
European Patent Attorneys

3138277

- 6 -

MÜNCHEN
DR. E. WIEGAND†
(1932-1980)
DR. M. KOHLER
DIPL.-ING. C. GERNHARDT

HAMBURG
DIPL.-ING. J. GLAESER
DIPL.-ING. W. NIEMANN
OF COUNSEL

TELEFON: 039-55 54 76/7
TELEGRAMME: KARPATENT
TELEX: 529068 KARP D

D-8000 MÜNCHEN 2
HERZOG-WILHELM-STR. 16

W. 44051/81 - Ko/Ne

25. September 19

Kabushiki Kaisha Ueno
Seiyaku Oyo Kenkyujo
Osaka (Japan)

Flüssiges Bakterizid für Nahrungsmittel und Nahrungs-
mittel-Verarbeitungsmaschinen oder -geräte

Die Erfindung betrifft ein wirksames und sicheres flüssiges Bakterizid für Nahrungsmittel und Nahrungsmittel-Verarbeitungsmaschinen oder -geräte, wobei das Bakterizid eine Kombination von (1) Äthylalkohol und (2) einer organischen Säure oder deren Salz und/oder eine anorganische Säure oder deren Salz enthält, sowie ein Verfahren zur Tötung schädlicher Bakterien, die an Nahrungsmitteln und Nahrungsmittel-Verarbeitungs-
maschinen oder -geräten anhaften und eine Nahrungs-
mittelvergiftung oder -fäulnis verursachen.

Gegenwärtig wird eine Vielzahl von Nahrungsmitteln in grossen Mengen an feststehenden Örtlichkeiten verarbeitet und von dort zu den Verbrauchsplätzen transportiert. Infolgedessen verstreicht ein langer Zeitraum während des Transportes der verarbeiteten Nahrungsmittel von den Herstellern bis zu den Verbrauchern und auch, bis die Verbraucher die Nahrungsmittel kochen oder essen. Während dieses Zeitraums treten im allgemeinen verschiedene Probleme auf. Das grösste Problem ist das Auftreten einer Nahrungsmittelvergiftung und -fäulnis auf Grund der Infektion durch Mikroorganismen und grosse Bemühungen wurden unternommen, um dies zu verhindern.

25

Eine Nahrungsmittelvergiftung oder -fäulnis wird hauptsächlich durch bakterielle Infektion der Rohmaterialien und bakterielle Infektion während der Verarbeitung und des Vertriebes verursacht. In dieser Beziehung wird allgemein angenommen, dass Meertierpasten als Nahrungsmittel und Schinken und Würste ein hohes Ausmass an Sicherheit besitzen, da sie einer Wärmebehandlung

30

während der Verarbeitung unterliegen. Diese Nahrungsmittel sind jedoch für eine sekundäre Verunreinigung während des Zeitraumes zwischen der Wärmebehandlung und der Verpackung anfällig. Um eine Nahrungsmittelvergiftung und -fäulnis dieser Nahrungsmittel zu verhindern, ist es notwendig, die Sekundärverunreinigung zu verhindern.

Salate, chinesische Nahrungsmittel, Hamburger, Fleischkugeln und dgl. gehören zu denjenigen verarbeiteten Nahrungsmitteln, für die sich in letzter Zeit ein grosser Bedarf auf dem japanischen Markt zeigte, während der Bedarf für Salate, die rohe pflanzliche Stoffe enthalten, besonders hoch ist. Es ist jedoch bekannt, dass die für Salate verwendeten rohen pflanzlichen Stoffe, wie Gurken, Tomaten, Kohl, Chinakohl, Zwiebeln und Sellerie häufig stark durch Nahrungsmittel vergiftende Bakterien und Fäulungsbakterien verunreinigt sind. Gegenwärtig werden die pflanzlichen Stoffe infizierenden schädlichen Bakterien durch das Blanchierverfahren bekämpft. Dieses Verfahren hat jedoch den Fehler, dass es das Eintauchen der pflanzlichen Stoffe in eine bei hoher Temperatur gehaltene Flüssigkeit umfasst, wobei die Zellen der pflanzlichen Stoffe durch Wärme zerstört werden und ihr Geschmack stark beeinflusst wird. Untersuchungen wurden andererseits unternommen, um die verunreinigenden Bakterien durch ein Eintauch- oder Sprühverfahren unter Anwendung von Natriumhypochlorit, Essigsäure und dgl. zu entfernen. Da jedoch die Chemikalien in hoher Konzentration verwendet werden müssen, verursachen sie leicht aufdringliche Gerüche und beeinflussen nachteilig den Geschmack der Nahrungsmittel und die Gesundheit der Verbraucher.

Die Vergiftung des menschlichen Körpers, beispielsweise des Arbeitspersonals und der Köche in Nahrungsverarbeitungsbetrieben, von Nahrungsmitteln aus dem Meer, von Küken, Hühnern, insbesondere gekochte Hühnern, und Hühnereiern durch nahrungsmittelvergiftende Bakterien stellt gleichfalls ein Problem dar. Zur Entfernung dieser Bakterien ist es allgemeine Praxis, das Material mit einer wässrigen Lösung von Natriumhypochlorit in einer Konzentration von weniger als 200 ppm (als verfügbares Cl) zu behandeln, jedoch ist der Effekt dieser Behandlung nicht ausreichend. Wenn das Natriumhypochlorit in einer Konzentration von 200 ppm oder mehr verwendet wird, verbleibt sein Geruch beispielsweise im Hühnerfleisch und dessen Geschmack wird drastisch verschlechtert.

Wasserstoffperoxid hat eine hohe bakterizide Aktivität und wenig schädliche Effekte auf Nahrungsmittel, wenn es in wirksamen Konzentrationen verwendet wird. Da jedoch seine Carcinogenität festgestellt wurde, kann es nicht zur Nahrungsmittelbehandlung verwendet werden. Andererseits ist gut bekannt, dass Äthylalkohol im weiten Umfang als medizinisches Desinfektionsmittel auf Grund seiner hohen Sicherheit und starken antimikrobiellen Aktivität verwendet wird. In einigen Nahrungungsverarbeitungsfabriken wurden Untersuchungen unternommen, um die bakterizide Aktivität des Äthylalkohols auszunützen und nahrungsmittelvergiftende und fäulnis-erregende Bakterien von Nahrungsmitteln zu töten und seinen Konservierungseffekt durch direktes Aufsprühen von Äthylalkohol auf die Nahrungsmittel oder direktes Eintauchen derselben in Äthylalkohol zu erhöhen.

Um einen ausreichenden Effekt mit Äthylalkohol allein zu erhalten, muss die Konzentration des Äthylalkohols mindestens 70 % sein. Eine derartig hohe Äthylalkoholkonzentration ergibt einen starken Geruch von Äthylalkohol und verschlechtert markant den Geschmack der Nahrungsmittel. Oder durch den Äthylalkohol werden Proteine degeneriert, so dass die Qualität der Nahrungsmittel verschlechtert wird und eine Verfärbung auftritt. Anorganische Säuren, wie Phosphorsäure, haben einen starken Sterilisiereffekt, jedoch müssen sie für einen ausreichenden Effekt in Konzentrationen von mehr als 30 % verwendet werden. Bei wirksamen Konzentrationen verbleibt die Reizung und der der Phosphorsäure eigene saure Geschmack in den Nahrungsmitteln, so dass die Annehmbarkeit der Nahrungsmittel geschädigt wird. Organische Säuren, wie Milchsäure oder Essigsäure, zeigen auch einen Sterilisiereffekt in hohen Konzentrationen. Auch in diesem Fall verschlechtern die ihnen eigenen Reizgerüche und sehr saurer Geschmack stark den Geschmack der Nahrungsmittel. Hochkonzentrierter Äthylalkohol, anorganische Säuren und organische Säuren sind als Bakterizide für Nahrungsmittel-Verarbeitungsmaschinen ungeeignet, da sie gleichfalls nachteilig der Arbeitsumgebung auf Grund der ihnen eigenen Reizgerüche beeinflussen.

Unter diesen Umständen ergaben sich bisher keine wirksamen Mittel für die Entfernung und Tötung schädlicher an Nahrungsmitteln, Nahrungsmittel-Verarbeitungsmaschinen oder -geräten und dgl. anhaftender Mikroorganismen trotz der äussersten Bedeutung der Nahrungsmittelsanierung und der Nahrungsmittelverarbeitung.

- 11 -

Eine Aufgabe der Erfindung besteht deshalb in einem Bakterizid für Nahrungsmittel und Nahrungsmittel-Verarbeitungsmaschinen oder -geräte, welches den Geschmack nicht schädigt und die Qualität der Nahrungsmittel nicht zerstört und auch die Nahrungsmittel-Verarbeitungsumgebung nicht schädigt und welches eine sehr niedrige Toxizität und eine hohe Sicherheit besitzt.

Es wurde nun gefunden, dass ein ausgezeichneter synergistisches Bakterizideffekt erhalten werden kann, wenn ein Gemisch aus Äthylalkohol und mindestens einer organischen Säure, anorganischen Säure oder Salzen hiervon verwendet wird und dass die verunreinigenden Bakterien in weit niedrigeren Konzentrationen als im Fall der Einzelverwendung der Komponenten des Gemisches getötet werden.

Gemäss der Erfindung ergibt sich somit ein flüssiges Bakterizid für Nahrungsmittel und Nahrungsmittel-Verarbeitungsmaschinen oder -geräte, welches als aktive Bestandteile (1) Äthylalkohol und (2) eine organische Säure oder ihr Salz und/oder eine anorganische Säure oder ihr Salz enthält.

Beispiele für organische im Rahmen der Erfindung verwendbare Säuren und ihre Salze umfassen Milchsäure, Essigsäure, Weinsäure, Gluconsäure, Zitronensäure, Ascorbinsäure, Äpfelsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure und Phytinsäure und Salze hiervon. Beispiele für anorganische Säuren und ihre Salze umfassen andererseits Phosphorsäure, kondensierte Phosphorsäure, beispielsweise saure Pyrophosphorsäure, Hexametaphosphorsäure, Ultraphosphorsäure und dgl., Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure und ihre Salze.

FDA
MOMA

- 11 -

- 12 -

Allgemein besteht das Bakterizid gemäss der Erfindung aus 99,9 bis 2,0 % (G/V) an Äthylalkohol und 0,1 bis 98,0 % (G/V) mindestens einer Säure oder eines Säuresalzes, obwohl dies in Abhängigkeit von den eingesetzten Arten der Säuren und Salze variiert. Zusätzlich zu diesen aktiven Bestandteilen kann das Bakterizid gemäss der Erfindung geringe Mengen an Wasser und mehrwertigen Alkoholen, wie Propylenglykol und Glycerin enthalten. Wenn die Säure oder ihr Salz in Äthylalkohol nicht leicht löslich ist, wird die Zugabe einer geringen Menge Wasser bevorzugt, um ein einheitliches flüssiges Bakterizid zu erhalten.

C. MEYER

P6

Q4C.

WENN LÖSLICH-10
WERT

Das Bakterizid gemäss der Erfindung wird üblicherweise als Lösung in Wasser verwendet. Trotz der Tatsache, dass das Bakterizid gemäss der Erfindung die aktiven Bestandteile in sehr niedrigen Konzentrationen enthält, zeigt es bessere bakterizide Effekte als die getrennt verwendeten Einzelbestandteile. Dieser synergistische Effekt zeigt sich aus den nachfolgenden Versuchsbeispielen und Beispielen. Beispielsweise können die Konzentrationen an Äthylalkohol und der Säure oder ihres Salzes, die für die Ausführung der Sterilisierung innerhalb 30 Sekunden unter Anwendung einer wässrigen Lösung erforderlich sind, auf 0,5 bis 35 % (G/V) bzw. 0,005 bis 20 % (G/V) gesenkt werden.

DOSE
0,005/0,1%
- 20/35%

pH < 4,0

Der pH-Wert der wässrigen Lösung des Bakterizids gemäss der Erfindung beträgt vorzugsweise nicht mehr als 4,0.

Falls das Bakterizid gemäss der Erfindung aus Äthylalkohol und mindestens einer organischen Säure

- 13 -

oder einem organischen Salz besteht, enthält es vorzugsweise 99,4 bis 20 % (G/V) an Äthylalkohol und 0,6 bis 80 % (G/V) der organischen Säure oder ihres Salzes. Üblicherweise wird dieses Bakterizid in Form einer wässrigen Lösung verwendet, worin die Konzentration des Äthylalkohols 35 bis 5 %, vorzugsweise 10 bis 5 % (G/V) und die Konzentration der organischen Säure oder ihres Salzes 20 bis 0,5 %, vorzugsweise 10 bis 1 % (G/V) beträgt.

10

Wenn das bakterizide Mittel gemäss der Erfindung aus Äthylalkohol und mindestens einer anorganischen Säure oder einem anorganischen Salz besteht, enthält es vorzugsweise 99,9 bis 20 % (G/V) an Äthylalkohol und 0,1 bis 80 % (G/V) der anorganischen Säure oder ihres Salzes. Üblicherweise wird dieses Bakterizid in Form einer wässrigen Lösung verwendet, worin die Konzentration des Äthylalkohols 35 bis 5 %, vorzugsweise 10 bis 5 % (G/V) und die Konzentration der anorganischen Säure oder ihres Salzes 0,005 bis 20 %, vorzugsweise 0,005 bis 10 % (G/V) beträgt.

Wenn das Bakterizid gemäss der Erfindung aus Äthylalkohol mindestens einer organischen Säure oder ihrem Salz und mindestens einer anorganischen Säure oder ihrem Salz besteht, enthält das Bakterizid vorzugsweise 98,0 % bis 2,3 % (G/V) an Alkohol, 96,7 bis 1,0 % (G/V) der organischen Säure oder ihres Salzes und 96,7 bis 1,0 % (G/V) der anorganischen Säure oder ihres Salzes. Üblicherweise wird dieses Bakterizid in Form einer wässrigen Lösung verwendet, worin die Konzentration an Äthylalkohol 18,6 bis 1 %, vorzugsweise 14 bis 1 % (G/V), die Konzentration der organischen Säure oder ihres Salzes 31 bis 0,3 %, vorzugsweise 13,0 bis 0,3 %

(G/V) und die Konzentration der anorganischen Säure oder ihres Salzes 10 bis 0,03 %, vorzugsweise 0,7 bis 0,03 % (G/V) beträgt.

- 5 Die Anteile und wirksamen Konzentrationen dieser Komponenten in den vorstehend angegebenen Bakteriziden sind lediglich Beispiele, mittels derer die Sterilisation innerhalb 30 Sekunden bewirkt werden kann. Sie können in geeigneter Weise in Abhängigkeit von der Art
10 der zu sterilisierenden Nahrungsmittel, der Kontaktzeit, dem Kontaktierverfahren und dgl. geändert werden.

- Zur Sterilisierung wird eine wässrige Lösung des Bakterizids gemäss der Erfindung mit dem Nahrungs-
15 mittel oder der Nahrungsmittel-Verarbeitungsmaschine oder dem -geräte kontaktiert.

- Beispiele für Nahrungsmittel, die in geeigneter Weise nach dem erfindungsgemässen Verfahren sterili-
20 siert werden können, umfassen Nahrungsmittel aus dem Meere und Fleischprodukte, wie Fischpasten, Sossen, Schinken und Speck, pflanzliche Produkte, insbesondere roh zu essende, wie z. B. Gurken, Tomaten, Kohl, Zwiebeln, Salat und Sellerie, verschiedene Arten von
25 Nudeln, Spaghetti, Makaroni, Nahrungsmittel aus dem Meer, Fleisch, Hühner, Hühnereier und halb-getrocknete oder getrocknete Produkte von Nahrungsmitteln aus dem Meer und Fleisch.

- 30 Beispiele für Nahrungsverarbeitungs-Maschinen und -geräte umfassen Kochplatten, Kochmesser, Nahrungsmittelbehälter, Reinigungstücher und verschie-

dene in Nahrungsmittel-Verarbeitungsfabriken verwendete Vorrichtungen, wie Rührwerke, Mischer, Homogenisatoren, automatische Schneidgeräte, Förderbehälter und Verpackungsbehälter.

5

Die Kontaktierung der Nahrungsmittel oder Nahrungsmittel-Verarbeitungsmaschinen und -geräte mit dem Bakterizid kann beispielsweise durch Eintauchen, Aufsprühen, Wischen und dgl. bewirkt werden.

10

Da das Bakterizid gemäss der Erfindung eine hohe Bakterizidaktivität bei niedrigen Konzentrationen besitzt, kann die Sterilisierung im allgemeinen erzielt werden, indem die Kontaktierung weniger als 30 Sekunden durchgeführt wird. Ein längeres Kontaktieren verringert den Geschmack und die Qualität der Nahrungsmittel nicht merklich und gibt auch keinen Anlass zu irgendwelchen Sicherheitsproblemen. Schädliche an dem Arbeitspersonal und den Köchen anhaftende Bakterien können getötet werden, wenn sie ihre Hände in eine wässrige Lösung des Bakterizids gemäss der Erfindung tauchen oder ihre Hände mit einer mit der Bakterizidlösung imprägnierten Watte oder Gaze wischen.

15

Die Anwendung des Bakterizids gemäss der Erfindung in dieser Weise verhindert eine Nahrungsmittelvergiftung und erhöht die Konservierbarkeit der verarbeiteten Nahrungsmittel, wobei ihre Fäulnis während eines langen Zeitraums gehemmt wird.

20

25

Die folgenden Versuchsbeispiele und Beispiele erläutern die Erfindung im einzelnen.

30

- 16 -

Nur
E. coli

In den Versuchsbeispielen 1 bis 3 wurden die wirksamen Kombinationen der bakteriziden Komponenten in vitro unter Anwendung von Escherichia coli (NIHJ-JC-2) bestimmt, welches ein nahrungsmittelvergiftendes Bakterium ist, das als das wichtigste verschmutzungsanzeigende Bakterium in der Nahrungsmittelsanierung betrachtet wird.

10 In den Beispielen 1 bis 7 wurden bakterizid wirksame Massen, die auf der Basis der Ergebnisse der Versuchsbeispiele 1 bis 3 hergestellt wurden, für Nahrungsmittel und Nahrungsmittelmateriale verwendet, um ihre bakteriziden Effekte und bakterienentfernenden Effekte zu bestimmen.

15 Sämtliche Prozentsätze in diesen Beispielen sind in Prozent (Gewicht/Volumen) angegeben.

Versuchsbeispiel 1

20 (A). Der folgende Versuch wurde durchgeführt, um den Bakterizideffekt eines Gemisches von Äthylalkohol und einer anorganischen sauren Substanz zu untersuchen:

25 Escherichia coli (NIHJ-JC-2) wurde ⁱⁿ Gehirn-Herz-Infusionsbrühe (BHI) inokuliert und bei 37°C während 24 Stunden kultiviert. Die Kulturbrühe wurde auf 1/10 mit sterilisierter physiologischer Salzlösung verdünnt. Die erhaltene Escherichia coli-Suspension wurde
30 als Probe verwendet. Phosphorsäure, saures Natriumpyrophosphat, Natriumhexametaphosphat, Natriumultraphosphat

und Salpetersäure wurden als anorganische saure Substanzen verwendet.

1 ml der Probe-Bakteriensuspension wurde zu
5 9 ml einer chemischen Testlösung zugesetzt, welche durch die Zusatz von physiologischer Salzlösung zu Äthylalkohol und jeder der anorganischen sauren Substanzen hergestellt worden war, so dass die Konzentration dieser Verbindungen 10/9 der in Tabelle I
10 angegebenen Konzentrationen erreichte. Sie wurden unmittelbar vermischt und bei 20° C gehalten. Nach einer Kontaktzeit von 30 Sekunden wurde eine Platinschleife aus dem Gemisch in eine frische BHI-Brühe inokuliert und bei 37°C während 48 Stunden kultiviert. Das Wachstum der Bakterien in der Kulturbrühe wurde mit dem unbewaffneten Auge beobachtet. Falls kein Wachstum des
15 Bakteriums festgestellt wurde, wurde das Ergebnis mit (-) bewertet, was bedeutet, dass eine vollständige Sterilisierung möglich war, und wenn das Wachstum des Bakteriums festgestellt wurde, wurde das Ergebnis mit (+)
20 bewertet, was bedeutet, dass eine Sterilisierung unmöglich war. Die Konzentrationen der Chemikalien, die zur vollständigen Sterilisierung erforderlich waren, wurden gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle I enthalten.
25 halten.

(B) Der Bakterizideffekt einer Kombination aus Äthylalkohol und einer organischen Säure wurde in der gleichen Weise wie vorstehend unter (A) untersucht. Die
30 verwendeten organischen Säuren waren Milchsäure, Essigsäure, Zitronensäure, Weinsäure, Gluconsäure, Äpfelsäure, Ascorbinsäure und Phytinsäure. Die bei einer Kontaktzeit von 30 Sekunden erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle II aufgeführt.

Tabelle I

Art und Kon- zentration (%) der anorganischen Säure		Konzentration an Äthylalkohol (%)								
		40	35	30	25	20	15	10	5	0
Phosphor- säure	20	-	-	-	-	-	-	-	-	+
	10	-	-	-	-	-	-	+	+	+
	5	-	-	-	-	-	-	+	+	+
	3	-	-	-	-	-	+	+	+	+
	1	-	-	-	-	-	+	+	+	+
	0,5	-	-	+	+	+	+	+	+	+
	0	-	+	+	+	+	+	+	+	+
Natrium- ultra- phosphat	0,5	-	-	-	-	-	+	+	+	+
	0,3	-	-	-	-	+	+	+	+	+
	0,1	-	-	-	+	+	+	+	+	+
	0,05	-	-	+	+	+	+	+	+	+
	0	-	+	+	+	+	+	+	+	+
Saures Natrium- pyro- phosphat	0,5	-	-	-	+	+	+	+	+	+
	0,3	-	-	-	+	+	+	+	+	+
	0,1	-	-	+	+	+	+	+	+	+
	0,05	-	+	+	+	+	+	+	+	+
	0	-	+	+	+	+	+	+	+	+
Natrium- hexameta- phosphat	0,5	-	-	-	+	+	+	+	+	+
	0,3	-	-	+	+	+	+	+	+	+
	0,1	-	+	+	+	+	+	+	+	+
	0,005	-	+	+	+	+	+	+	+	+
	0	-	+	+	+	+	+	+	+	+
Salpeter- säure	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,05	-	-	-	-	+	+	+	+	+
	0,03	-	-	-	-	+	+	+	+	+
	0,01	-	-	-	-	+	+	+	+	+
	0,005	-	-	-	+	+	+	+	+	+
	0	-	+	+	+	+	+	+	+	+

Die in Tabelle I enthaltenen Ergebnisse zeigen, dass ein markanter synergistischer Effekt bei einer Kombination von Äthylalkohol mit Phosphorsäure erhalten wurde. Es ist auch aus Tabelle II ersichtlich, dass eine
5 Kombination von Äthylalkohol mit Milchsäure oder Essigsäure einen ausgezeichneten synergistischen Effekt ergab.

(C) Da ein starker Effekt bei der Kombination
10 von Äthylalkohol mit Phosphorsäure oder Milchsäure festgestellt wurde, wurde eine Kombination aus Äthylalkohol, Phosphorsäure und Milchsäure auf Bakterizidaktivität in der gleichen Weise wie vorstehend unter
(A) untersucht. Die nach einer Kontaktzeit von 30 Se-
15 kunden erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle III enthalten.

Es ist aus Tabelle III ersichtlich, dass der Effekt der Kombination dieser drei Chemikalien weit
20 stärker als auf Grund der Kombination von Äthylalkohol und Milchsäure oder Phosphorsäure erwartet war.

Die dabei erhaltenen Versuchsergebnisse zeigen, dass, falls Äthylalkohol oder die Säuren einzeln für
25 die Sterilisierung verwendet wurden, die verschiedenen nachteiligen vorstehend aufgeführten Effekte nicht vermieden werden konnten, während bei kombinierter Anwendung von Äthylalkohol und organischer Säure und/oder anorganischer Säure, insbesondere der kombinierten
30 Anwendung von Äthylalkohol, Milchsäure und Phosphorsäure, stark verringerte Konzentrationen der Einzelchemikalien erforderlich waren und eine wirksame Sterilisierung möglich wurde, ohne dass die Probleme von saurem Geschmack, Geruch, Degenerierung und dgl. auftreten.

Phos- phor- säure (%)	Milch- säure (%)	Konzentration an Äthylalkohol (%)												
		40	35	30	25	20	15	10	5	3	1	0,5	0	
0	20	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	
	10	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	
	5	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	
	3	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	
	1	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	
	0,5	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	
	0	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
0,1	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	
	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	
	1	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	
	0,5	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	
	0	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
0,5	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	
	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	
	1	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	
	0,5	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	
	0	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
1,0	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	
	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	
	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	
	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	
	0	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	

Versuchsbeispiel 2

Da Milchsäure und Phosphorsäure saure Substanzen sind, trägt der pH-Wert der Bakterizidlösung, welcher infolge der Anwendung dieser Säuren gesenkt wird, vermutlich ebenfalls zur Bakterizidaktivität der Lösung bei. Um dies zu bestätigen, wurde folgender Versuch durchgeführt.

Ein Gemisch aus Äthylalkohol, Phosphorsäure und Milchsäure wurde hergestellt. Die Konzentrationen an Äthylalkohol und Phosphorsäure wurden auf 10 % bzw. 0,1 % eingestellt, während die Konzentration der Milchsäure innerhalb des Bereiches von 3 bis 20 % variiert wurde, wie aus der Tabelle IV ersichtlich. Der pH-Wert des Gemisches wurde auf 5 bis 1 mit 1n-NaOH oder HCl zum Zeitpunkt der Anwendung eingestellt. Der Bakterizideffekt des Gemisches wurde in der gleichen Weise wie in Versuchsbeispiel 1 (A) untersucht. Die Kontaktzeit zwischen der Bakterienprobesuspension und dem Bakterizidprobegemisch wurde zwischen 30 Sekunden und 10 Minuten variiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle IV enthalten. Diese Ergebnisse zeigen, dass ein pH-Wert von 4,0 oder darunter günstig ist.

25 Infolgedessen können organische Säuren und anorganische Säuren neben Milchsäure und Phosphorsäure voll den Bakterizideffekt zeigen, wenn sie zusammen mit Äthylalkohol verwendet werden. Beispielsweise ist eine Kombination von Äthylalkohol, Milchsäure und einer weiteren organischen Säure oder einem Salz hiervon, eine Kombination aus Äthylalkohol und Phosphorsäure

und einer weiteren organischen Säure oder einem Salz oder eine Kombination von Äthylalkohol, einer weiteren organischen Säure und einem weiteren anorganischen Salz wirksam, wenn eine Lösung
5 dieser Kombination auf nicht mehr als 4,0 ein-
gestellt wird.

3138277

- 34 -

- 25 -

Tabelle IV

pH-Wert der Lösung wäh- rend des Kon- taktes	Milch- säure (%)	Kontaktzeit			
		30 Sek.	1 Min.	5 Min.	10 Min.
1 und 2	3	-	-	-	-
	5	-	-	-	-
	10	-	-	-	-
	15	-	-	-	-
	20	-	-	-	-
3	3	-	-	-	-
	5	-	-	-	-
	10	-	-	-	-
	15	-	-	-	-
	20	-	-	-	-
4	3	+	+	+	-
	5	+	+	-	-
	10	+	-	-	-
	15	-	-	-	-
	20	-	-	-	-
5	3	+	+	+	+
	5	+	+	+	+
	10	+	+	+	+
	15	+	+	+	-
	20	+	+	+	-

Fussnote: Äthylalkohol 10 %; Phosphorsäure 0,1 %.

Versuchsbeispiel 3

Drei Gemische mit den folgenden Zusammensetzungen wurden auf der Basis der Ergebnisse der Versuchsbeispiele 1 und 2 hergestellt und auf Bakterizideffekt in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 (A) untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle V enthalten.

Gemisch A

Äthylalkohol	87,0 %
Milchsäure	8,7 %
Phosphorsäure	4,3 %
insgesamt	100 %

Gemisch B

Äthylalkohol	61,7 %
Milchsäure	37,0 %
Phosphorsäure	1,3 %
insgesamt	100 %

Gemisch C

Äthylalkohol	57,0 %
Milchsäure	61,7 %
Phosphorsäure	1,3 %
insgesamt	100 %

Tabelle V

Chemika- lien	Konzen- tration (%)	Konzentration der Bestandteile in der wässrigen Lösung (%)			Kontaktzeit			
		Äthyl- alkohol	Milch- säure	Phosphor- säure	30 Sek.	1 Min.	5 Min.	10 Min.
Gemisch A	10	8,70	0,87	0,43	-	-	-	-
	7	6,09	0,609	0,301	-	-	-	-
	5	4,35	0,435	0,215	+	+	+	-
	3	2,61	0,261	0,129	+	+	+	-
	1	0,87	0,087	0,043	+	+	+	+
Gemisch B	10	6,17	3,70	0,13	-	-	-	-
	7	4,32	2,59	0,091	-	-	-	-
	5	3,09	1,85	0,065	-	-	-	-
	3	1,85	1,11	0,039	+	+	+	-
	1	0,617	0,370	0,013	+	+	+	+

Tabelle V (Fortsetzung)

Chemikalien	Konzentration (%)	Konzentration der Bestandteile in der wässrigen Lösung (%)		Kontaktzeit		
		Äthyl-alkohol	Milchsäure	Phosphorsäure	30 Sek.	1 Min. 5 Min. 10 Min.
Gemisch C	10	3,70	6,17	0,13	-	-
	7	2,59	4,319	0,091	-	-
	5	1,85	3,085	0,065	-	-
	3	1,11	1,851	0,039	-	-
	1	0,370	0,617	0,013	+	+
Milchsäure	20				+	+
Phosphorsäure	20				+	+
	40				+	+
	35				-	-
Äthyl-alkohol	30				+	+
	20				+	+
Kein Zusatz	0				+	+
					+	+

Wie aus Tabelle V ersichtlich, war der Bakterizideffekt am stärksten mit der Mischung C und weniger stark mit der Mischung A, während das Gemisch B dazwischen lag. Jedes der Gemische zeigte einen

5 Bakterizideffekt, wenn die Konzentrationen an Äthylalkohol, Milchsäure und Phosphorsäure weit kleiner waren als die wirksamen Konzentrationen dieser Komponenten bei Einzelverwendung. Dadurch wurde ein markanter synergistischer Effekt festgestellt.

10

Beispiel 1

Die Bakterizideffekte jeder der in Tabelle VI aufgeführten Chemikalien auf an "Krebsschenkel-

15 artigen Fischkuchen (kamaboko-ähnliches Produkt)" anhaftende Bakterien, dessen Infektion durch Bakterien der Coliform besonders bekannt ist, wurden untersucht.

20	Gefrorener Alaska-Schellfisch	1 kg
	Salz	30 g
	L-Glutaminsäure	100 g
	Krebsaroma	5 g
	Kartoffelstärke	50 g
25	Eiswasser	300 g
	Insgesamt	1485 g

Ein zerschnitteltes Fleisch mit der vorstehenden Masse wurde zu einem Block mit einem Gewicht von

30 etwa 1 kg geformt und an einer Platte befestigt. Das Produkt wurde bei 40°C während 1 Stunde gehalten und seine Oberfläche wurde mit natürlichem roten Farbstoff

gefärbt. Das Produkte wurde bei 90°C während 1 Stunde dampfbehandelt und gekühlt.

Die Platte wurde von dem erhaltenen Produkt entfernt und während 10 Sekunden in eine Suspension von Escherichia coli (NIHJ-JC-2) getaucht, so dass die Bakterien vollständig anhafteten. Der verunreinigte Block wurde dann während 30 Sekunden in eine Wasserlösung aus jedem der Gemische A, B und C in den in Tabelle VI angegebenen Konzentrationen eingetaucht. Unmittelbar anschliessend wurde er entnommen. Die Standardplattenzählung wurde nach einem üblichen Plattenverdünnungsverfahren unter Anwendung eines Standardagar-Kulturmediums durchgeführt. Die Anzahl der Organismen von Coliform wurde nach dem Plattenverdünnungsverfahren unter Anwendung eines Desoxycholat-Agarkulturmediums ermittelt. Zum Vergleich wurde die Anzahl der Bakterien in der gleichen Weise unmittelbar nach dem Eintauchen des Blocks in die Bakteriensuspension oder nach weiterer Eintauchung desselben in Wasserstoffperoxidlösung oder Äthylalkohollösung bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle VI zusammengefasst.

Die Ergebnisse zeigen, dass das bakterizide Mittel gemäss der Erfindung eine vollständige Sterilisierung bei einer äusserst niedrigen Konzentration bewirkt, die 1/10 bis 1/14 der wirksamen Konzentration von Äthylalkohol allein beträgt. Die Konzentration der notwendigen Konzentration des Äthylalkohols in dem Gemisch war weit niedriger und beträgt etwa 1/11 bis 1/38 der bei alleiniger Verwendung von Äthyl-

alkohol erforderlichen Konzentration. Das gleiche lässt sich hinsichtlich der weiteren Komponenten feststellen. Dies bedeutet, dass die Kombination der Chemikalien gemäss der Erfindung einen markanten synergistischen Effekt erbringt und dass deshalb
5 gleichzeitig die üblichen Probleme der Qualität der Nahrungsmittel, der Arbeitsumgebung, der Sicherheit und dgl. gelöst werden.

Tabelle VI (Fischkuchenprodukt)

Chemikalien	Konzentration der Chemikalien (%)	Konzentrationen (%)		Nach der Eintauchbehandlung	
		Äthyl-alkohol	Milch-säure	Standard-Platten-zählung (Zellen/g)	Anzahl der Organismen von Coliform (Zellen/g)
Nicht-behandelt (unmittelbar nach der Anhaftung der Bakterien)				$9,9 \times 10^4$	$1,3 \times 10^3$
Destilliertes Wasser				$3,0 \times 10^3$	$2,1 \times 10^2$
Wasserstoff-peroxid	0,05			$2,1 \times 10^3$	$1,1 \times 10^2$
Gemisch A	10	8,70	0,87	0	0
	7	6,09	0,609	0	0
	5	4,35	0,435	$9,2 \times 10^2$	$6,3 \times 10$
	3	2,61	0,261	$2,5 \times 10^3$	$1,80 \times 10^2$
	1	0,87	0,087	$2,7 \times 10^3$	$1,90 \times 10^2$
Gemisch B	10	6,17	3,70	0	0
	7	4,32	2,59	0	0
	5	3,085	1,85	0	0
	3	1,851	1,11	$8,1 \times 10^2$	$5,2 \times 10$
	1	0,617	0,370	$2,6 \times 10^3$	$2,11 \times 10^2$

Tabelle VI (Fortsetzung)

Chemikalien	Konzentration der Chemikalien (%)	Konzentrationen (%)		Nach der Eintauchbehandlung	
		Äthyl- alkohol säure	Milch- phosphor- säure	Standard- platten- zählung (Zellen/g)	Anzahl der Organismen von Coliform (Zellen/g)
Gemisch C	10	3,70	6,17	0	0
	7	2,59	4,319	0	0
	5	1,85	3,085	0	0
	3	1,11	1,851	$2,5 \times 10^2$	$6,1 \times 10$
	1	0,370	0,617	$2,7 \times 10^2$	$1,75 \times 10^2$
Äthyl- alkohol	70			0	0
	60			$2,5 \times 10^3$	$1,5 \times 10^2$

Um den Einfluss des bakteriziden Mittels gemäss der Erfindung auf den Geschmack der Nahrungsmittel zu untersuchen, wurde das in vorstehender Weise hergestellte Pastenprodukt von der Platte entfernt und unmittelbar dann während 30 Sekunden in eine wässrige Lösung jeder der verschiedenen Chemikalien eingetaucht. Es wurde dann einem organoleptischen Test durch eine Tafel von zehn Personen auf unüblichen Geschmack oder unüblichen Geruch unterzogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle VII enthalten.

Es ist aus Tabelle VII ersichtlich, dass die Bakterizide gemäss der Erfindung keinen Effekt auf den Geschmack von Nahrungsmitteln zeigen, wenn ihre Konzentrationen nicht mehr als 30 % betragen. Da die Konzentration von 30 % weit höher als die aus Tabelle VI ersichtlichen wirksamen Konzentrationen liegt, ist klar ersichtlich, dass die Bakterizide gemäss der Erfindung ohne irgendeinen schädlichen Effekt auf den Geschmack der Nahrungsmittel verwendet werden können.

Tabelle VII (Fischkuchenprodukt)

Chemikalien	Konzentration der Chemikalien (%)	Anzahl der Tafelteilnehmer, die einen unüblichen Geschmack oder einen unüblichen Geruch unter 10 Personen feststellten
Destilliertes Wasser	-	0
Wasserstoffperoxid	0,05	0
Gemisch A	40	4
	30	0
Gemisch B	40	5
	30	0
Gemisch C	40	8
	30	0
Äthylalkohol	70	10
	60	8

Beispiel 2

In diesem Beispiel wurden die bakteriziden Effekte jeder der in den Tabellen VIII und IX aufgeführten Chemikalien auf Zwiebeln (etwa 100 g) und Gurken (etwa 100 g), deren Infektion durch schädliche Bakterien am schwersten unter den geniessbaren pflanzlichen Produkten ist, in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 untersucht,. Die Ergebnisse sind in den Tabellen VIII und IX aufgeführt.

Die Gurken wurden einem organoleptischen Test
in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 unterworfen.
Die Ergebnisse sind in Tabelle X enthalten.

Tabelle VIII (Zwiebeln)

Chemikalien	Konzentration der Chemikalien (%)	Konzentrationen (%)		Nach der Eintauchbehandlung	
		Äthyl-alkohol	Milch-säure	Standardplat-tenzählung (Zellen/g)	Anzahl der Organismen von Coliform (Zellen/g)
Nicht-behandelt (unmittelbar nach der Anhaftung der Bakterien)	-			$5,3 \times 10^6$	$1,7 \times 10^4$
Blanchierung (*)	-			$2,5 \times 10^2$	0
Destilliertes Wasser	-			$2,25 \times 10^6$	$8,4 \times 10^4$
Wasserstoff-peroxid	0,02			$3,3 \times 10^6$	$3,0 \times 10^2$
Gemisch A	10	8,70	0,87	0	0
	7	6,09	0,609	$4,4 \times 10^4$	0
	5	4,35	0,435	$2,5 \times 10^6$	$6,7 \times 10^3$
	3	2,61	0,261	$2,11 \times 10^6$	$5,4 \times 10^4$
	1	0,87	0,087	$2,80 \times 10^6$	$6,9 \times 10^4$

- 25 -
- 37 -

3138277

Tabelle VIII (Fortsetzung)

Chemikalien	Konzentration der Chemikalien (%)	Konzentrationen (%)		Nach der Eintauchbehandlung	
		Äthylalkohol	Milchsäure	Standardplattenzählung (Zellen/g)	Anzahl der Organismen von Coliform (Zellen/g)
Gemisch B	10	6,17	3,70	0	0
	7	4,319	2,59	0,091	0
	5	3,085	1,85	0,065	0
	3	1,851	1,11	0,039	$2,30 \times 10^3$
	1	0,677	0,370	0,013	$2,18 \times 10^6$
Gemisch C	10	3,70	6,17	0,13	0
	7	2,59	4,319	0,091	0
	5	1,85	3,085	0,065	0
	3	1,11	1,851	0,039	$5,1 \times 10^3$
	1	0,370	0,617	0,013	$2,12 \times 10^6$
Äthylalkohol	70			$3,8 \times 10^3$	$1,3 \times 10^2$

(*) Eingetaucht in warmes Wasser bei 80°C während 30 Sekunden.

Tabelle IX (Gurken)

Chemikalien	Konzentration der Chemikalien (%)	Konzentrationen (%)		Nach der Eintauchbehandlung	
		Äthyl-alkohol säure	Phosphorsäure	Standardplattenzählung (Zellen/g)	Anzahl der Organismen von Coliform (Zellen/g)
Nicht-behandelt (unmittelbar nach der Anhaftung der Bakterien)				$7,9 \times 10^5$	$2,4 \times 10^4$
Blanchierung (*)				0	0
Destilliertes Wasser	-			$1,45 \times 10^3$	$4,1 \times 10^3$
Wasserstoffperoxid	0,02			$3,9 \times 10^4$	$9,2 \times 10^3$
Gemisch A	10	8,70	0,87	0	0
	7	6,09	0,609	0	0
	5	4,35	0,435	$5,3 \times 10^3$	$4,6 \times 10^2$
	3	2,61	0,261	$8,9 \times 10^4$	$3,9 \times 10^3$
	1	0,87	0,087	$1,29 \times 10^5$	$4,0 \times 10^3$

Tabelle IX (Fortsetzung)

Chemikalien	Konzentration der Chemikalien (%)	Konzentrationen (%)		Nach der Eintauchbehandlung	
		Äthyl- alkohol säure	Phosphor- säure	Standardplatt- tenzählung (Zellen/g)	Anzahl der Organismen von Coliform (Zellen/g)
Gemisch B	10	6,17	3,70	0	0
	7	4,319	2,59	0	0
	5	3,085	1,85	0	0
	3	1,831	1,11	6,9 x 10 ³	2,9 x 10 ²
	1	0,617	0,370	7,2 x 10 ⁴	3,8 x 10 ³
Gemisch C	10	3,70	6,17	0	0
	7	2,59	4,319	0	0
	5	1,85	3,085	0	0
	3	1,11	1,851	7,3 x 10 ⁴	3,7 x 10 ²
	1	0,370	0,617	1,32 x 10 ⁵	3,7 x 10 ³
Äthylalkohol	70			8,8 x 10 ³	9,0 x 10 ²

(*) Eingetaucht in warmes Wasser von 80°C während 30 Sekunden.

5138277

Tabelle X (Gurken)

Chemikalien	Konzentration (%)	Anzahl der Tafelteilnehmer, die einen unüblichen Geschmack oder unüblichen Geruch unter 10 Personen feststellten
Blanchierung		5
Destilliertes Wasser	-	0
Wasserstoffperoxid	0,05	0
Gemisch A	40	4
	30	0
Gemisch B	40	6
	30	0
Gemisch C	40	9
	30	1
	20	0
Äthylalkohol	70	10
	60	9

Beispiel 3

In diesem Beispiel wurde das in Versuchsbeispiel 3 beschriebene Gemisch B angewandt, um an pflanzlichen Produkten anhaftende Bakterien zu töten.

- 5 Zu Vierteln geschnittene Gurken und Kohl wurden mit Wasser gewaschen und in jede der in Tabelle XI

aufgeführten Chemikalien eingetaucht und die Anzahl der Bakterien wurde nach dem üblichen Plattenverdünnungsverfahren in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 untersucht. Die Ergebnisse sind
5 in Tabelle XI enthalten.

Tabelle XI

Pflanzliches Produkt	Chemikalien	Konzentration der Chemikalien (%)	Eintauchzeit (Min.)	Nach der Eintauchbehandlung	
				Standardplattenzählung (Zellen/g)	Anzahl der Organismen von Coliform (Zellen/g)
Gurken (*)	Lediglich mit Wasser gewaschen			$4,0 \times 10^6$	$1,56 \times 10^3$
	Gemisch B	2 %	10	$3,9 \times 10^5$	0
			20	$7,2 \times 10^4$	0
			30	$5,4 \times 10^4$	0
		1 %	30	$2,4 \times 10^4$	0
Kohl (*)	Natriumhypochlorit (als verfügbares Cl)	200 ppm	30	$2,4 \times 10^5$	$8,5 \times 10^2$
	Lediglich mit Wasser gewaschen			$3,1 \times 10^5$	$1,3 \times 10^5$
	Gemisch B	1,0 %	30	$7,9 \times 10^5$	0
		0,7 %	30	$3,2 \times 10^2$	0
		0,5 %	30	$2,8 \times 10^2$	$5,0 \times 10$

(*) Die Gurke wurde am Oberflächenteil geschlitzt und der Kohl war eine Probe, die wahllos aus zahlreichen Kohlköpfen gewählt wurde. Die Anzahl der Bakterien je Gramm wurde unter Anwendung von jeweils 10 g dieser Proben ermittelt.

3138277

Beispiel 4

Die Bakterizideffekte jeder der in Tabelle XII
aufgeführten Chemikalien auf an der Oberfläche von
5 Brathühnchen anhaftenden Bakterien wurde untersucht.

Der Test wurde in der gleichen Weise wie in
Beispiel 1 durchgeführt, wobei 51 g des nahe der
Schwinge eines Huhnes genommenes Fleisch verwendet
10 wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle XII auf-
geführt und belegen die markanten Effekte der Bakterizide
gemäss der Erfindung.

Wenn der vorstehende Test mit der Ausnahme wieder-
15 holt wurde, dass das Gesamtfleisch eines Huhnes
anstelle des Fleisches nahe der Schwinge verwendet
wurde, wurden keine Bakterien (allgemeine Bakterien
und Organismen der Coliform) festgestellt,
wenn das Gemisch A in einer Menge von 5 %, das Ge-
20 misch B in einer Menge von 3 % und das Gemisch C
in einer Menge von 3 % verwendet wurden. Bei
niedrigeren Konzentrationen als den in Tabelle XII
aufgeführten wurde ein Effekt der vollständigen
Sterilisierung erhalten.

25

Durch die gleichen Teste wie vorstehend wurde
festgestellt, dass die Bakterizide gemäss der Erfin-
dung in gleicher Weise wirksam für Ochsenfleisch,
Schweinefleisch und frische Meerestiere sind.

Tabelle XII (Hühner)

Chemikalien	Konzentration der Bestandteile	Konzentration der Bestandteile		Nach der Eintauchbehandlung	
		Athyl-alkohol säure	Phosphor- säure	Standardplatt- tenzählung (Zellen/10 x 10 cm ²)	Anzahl der Organismen von Coliform (Zellen/10 x 10 cm ²)
Nicht-behandelt (unmittelbar nach der Anhaftung der Bakterien)	-	-	-	6,3 x 10 ⁶	3,8 x 10 ⁴
Destilliertes Wasser	-	-	-	4,2 x 10 ⁶	3,5 x 10 ⁴
Natriumhypochlorit	0,02	-	-	3,7 x 10 ⁶	3,9 x 10 ⁴
Gemisch A	10	8,70	0,43	0	0
	7	6,09	0,301	0	0
	5	4,35	0,435	3,9 x 10 ⁵	8,7 x 10 ²
	3	2,61	0,261	3,8 x 10 ⁶	2,9 x 10 ⁴
	1	0,87	0,087	4,1 x 10 ⁶	3,7 x 10 ⁴

3138277

Tabelle XII (Fortsetzung)

Chemikalien	Konzentration d. Bestandteile			Nach der Eintauchbehandlung		
	Konzentration der Chemikalien (%)	Äthyl-alkohol	Milch-säure	Phosphor-säure	Standardplat- tenzählung (Zellen/10 x 10 cm ²)	Anzahl der Organismen von Coliform (Zellen/10 x 10 cm ²)
	10	6,17	3,70	0,13	0	0
Gemisch B	7	4,319	2,59	0,091	0	0
	5	3,085	1,85	0,065	0	0
	3	1,851	1,11	0,039	5,1 x 10 ⁴	7,8 x 10 ²
	1	0,617	0,370	0,016	3,9 x 10 ⁶	2,9 x 10 ⁴
	10	3,70	6,17	0,13	0	0
Gemisch C	7	2,59	4,319	0,091	0	0
	5	1,85	3,085	0,065	0	0
	3	1,11	1,851	0,039	4,8 x 10 ⁴	6,7 x 10 ²
	1	0,370	0,617	0,013	3,7 x 10 ⁶	3,2 x 10 ⁴
Äthylalkohol	70				9,8 x 10 ⁵	2,9 x 10 ⁴

-46-

Beispiel 5

Die bakteriziden Effekte der in Tabelle XIII
aufgeführten Chemikalien wurden mit Hühnereiern
5 getestet.

Escherichia coli wurde zur Anhaftung an etwa
67 g Eier in der gleichen Weise wie in Beispiel 1
gebracht und die Eier wurden dann während 30 Sekunden
10 in eine wässrige Lösung jeder der angegebenen Chemi-
kalien eingetaucht. Dann wurden die Oberflächen der
Eier abgewischt und die Standardplattenzählung und
die Anzahl der Organismen von Coliform wurden er-
mittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle XIII ent-
15 halten.

Es ist aus Tabelle XIII ersichtlich, dass die
Bakterizide gemäss der Erfindung einen markanten
Effekt als Bakterizidbehandlungsmittel für Eier
20 besitzen.

Tabelle XIII (Hühnereier)

Chemikalien	Konzentration der Chemikalien (%)	Konzentration der Bestandteile (%)		Nach der Eintauchbehandlung	
		Äthyl-alkohol	Milch-säure	Standard-Plattenzählung (Zellen/10 x 10 cm ²)	Anzahl der Organismen von Coliform (Zellen/10 x 10 cm ²)
Nicht behandelt (unmittelbar nach der Bakterienanhaftung)	-			5,5 x 10 ⁴	7,5 x 10 ²
Destilliertes Wasser	-			2,8 x 10 ⁴	5,8 x 10 ²
Natriumhypochlorit	0,02			8,1 x 10 ³	4,1 x 10 ²
Gemisch A	10	8,70	0,87	0	0
	7	6,09	0,609	0	0
	5	4,35	0,435	2,7 x 10 ³	9,8 x 10
	3	2,61	0,261	2,5 x 10 ⁴	5,3 x 10 ²
	1	0,87	0,087	2,5 x 10 ⁴	5,2 x 10 ²

Tabelle XIII (Fortsetzung)

Chemikalien	Konzentration der Chemikalien (%)	Konzentration der Bestandteile (%)		Nach der Eintauchbehandlung	
		Äthyl-alkohol	Milchsäure	Standard-Plattenzählung (Zellen/10 x 10 cm ²)	Anzahl der Organismen von Coliform (Zellen/10 x 10 cm ²)
Gemisch B	10	6,17	3,70	0	0
	7	4,319	2,59	0	0
	5	3,085	1,85	0	0
	3	1,851	1,11	5,1 x 10 ²	9,7 x 10
	1	0,617	0,370	3,1 x 10 ⁴	4,9 x 10 ²
Gemisch C	10	3,70	6,17	0	0
	7	2,59	4,319	0	0
	5	1,85	3,085	0	0
	3	1,11	1,851	4,8 x 10 ³	5,8 x 10
	1	0,370	0,617	8,0 x 10 ⁴	4,2 x 10 ²
Äthyl-alkohol	70			3,9 x 10 ³	5,1 x 10

3138277

Beispiel 6

In diesem Beispiel wurden die Bakterizideffekte jeder der in Tabelle XIV aufgeführten Chemikalien
5 auf an der Oberfläche von Schinken anhaftenden Bakterien getestet.

Salz (1,5 %), 120 ppm Natriumnitrit, 550 ppm Natriumerythorbat und 0,3 % Natriumtripolyphosphat
10 wurden einheitlich in etwa 2 kg Fleisch aus dem Schinkenteil eines Hausschweines injiziert. Das Fleisch wurde dann gerieben und geknetet, mit einem Baumwolltuch umwickelt und mit einem Faden geschnürt. Es wurde dann bei 40°C während 3 Stunden getrocknet
15 und bei 57°C während 4 Stunden geräuchert, um den Schinken zu bilden. Der Schinken wurde bei 0°C über Nacht gelagert und als Testprobe verwendet.

Eine vorkultivierte Suspension von Escherichia
20 coli und Lactobacillus vulgaricus wurden in physiologischer Salzlösung zur Herstellung einer Bakterien-suspension suspendiert.

Die Schinkenprobe wurde in Blöcke jeweils mit
25 dem Gewicht von etwa 200 g geschnitten. Die Blöcke wurden während 5 Sekunden in die Bakterien-suspension eingetaucht, so dass die Bakterien an der Oberfläche der Blöcke anhafteten. Die Blöcke wurden dann in jeder in Tabelle XIV aufgeführte Bakterizidlösung
30 während eines bestimmten Zeitraumes eingetaucht und dann entnommen. Dann wurde der Oberflächenteil jedes

3138277

- 50 -

- 51 -

Blockes aseptisch abgeschnitten und homogenisiert.
Die Anzahl der Bakterien wurde gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle XIV enthalten.

Tabelle XIV

Behandlung	Bakterien	Eintauchzeit gegenüber Bakterienzählung		
		30 Sekunden	1 Minute	5 Minuten
Eintauchung lediglich in Wasser	Organismen der Coliform	$5,1 \times 10^3$	$4,2 \times 10^3$	$1,55 \times 10^4$
	Milchsäurebakterien	$4,3 \times 10^4$	$2,6 \times 10^4$	$5,4 \times 10^4$
	Standardplattenzählung	$3,7 \times 10^4$	$2,2 \times 10^4$	$5,3 \times 10^4$
5 % Gemisch B	Organismen der Coliform	$1,4 \times 10^2$	$1,6 \times 10^2$	(-)
	Milchsäurebakterien	$4,3 \times 10^3$	$6,7 \times 10^3$	$3,0 \times 10^3$
	Standardplattenzählung	$2,9 \times 10^3$	$4,7 \times 10^3$	$3,5 \times 10^3$
10 %	Organismen der Coliform	(-)	(-)	(-)
	Milchsäurebakterien	$6,9 \times 10^2$	$4,3 \times 10^2$	$1,1 \times 10^2$
	Standardplattenzählung	$2,1 \times 10^3$	$1,75 \times 10^3$	$3,8 \times 10^2$
Natriumhypochlorit (als verfügbares Cl)	Organismen der Coliform		$3,8 \times 10^3$	$7,5 \times 10^2$
	Milchsäurebakterien		$6,6 \times 10^4$	$5,8 \times 10^3$
	Standardplattenzählung		$4,2 \times 10^4$	$6,4 \times 10^3$
500 ppm				

Tabelle XIV (Fortsetzung)

Behandlung	Bakterien	Eintauchzeit gegenüber Bakterienzählung		
		30 Sekunden	1 Minute	5 Minuten
60 % Äthylalkohol	Organismen der Coliform	$3,9 \times 10^2$	$1,6 \times 10^2$	$1,2 \times 10$
	Milchsäurebakterien	$1,8 \times 10^3$	$3,4 \times 10^3$	$1,5 \times 10^2$
	Standardplattenzählung	$1,8 \times 10^3$	$5,4 \times 10^3$	$5,1 \times 10^2$
70 %	Organismen der Coliform	$2,0 \times 10^2$	$1,4 \times 10^2$	$-$
	Milchsäurebakterien	$7,8 \times 10^2$	$6,1 \times 10^2$	$1,1 \times 10^2$
	Standardplattenzählung	$2,2 \times 10^3$	$1,9 \times 10^3$	$5,5 \times 10^2$

Die Bakterienzählung ist die Anzahl der Bakterien je g, (-) bedeutet negativ.

Beispiel 7

Bei dem Verfahren der Herstellung von Wiener Würsten wird vor der Verpackung die wärmebehandelte Wurst
5 üblicherweise (1) abgekühlt und in einem sauberen Raum getragen, (2) mit einem Trommelschneider geschnitten, (3) auf einem Förderband gefördert, (4) zu einem Ausrichter gebracht und (5) in ein Bündel gepackt.

10 Bei diesem Beispiel wurden die folgenden beiden Tests durchgeführt, um den Bakterizideffekt des Bakterizids (Gemisch B) gemäss der Erfindung zu untersuchen.

15 Beim ersten Test, der ein übliches Verfahren zeigt, wurden die Standardplattenzählung, die Anzahl der Milchsäurebakterien und die Anwesenheit oder Abwesenheit (positiv oder negativ) von Organismen der Coliform hinsichtlich der Wurst (1) in dem sauberen Raum
20 und der Würste (6), die durch den Trommelschneider (2), den Förderer (3), den Ausrichter (4) und die Bündelung (5) gegangen waren, ermittelt.

Beim zweiten Test, der das Verfahren gemäss der
25 Erfindung zeigt, wurde der gleiche Test wie vorstehend hinsichtlich der Würste (1'), die mit dem Bakterizid behandelt wurden und durch den sauberen Raum, den Trommelschneider (2'), der mit dem Bakterizid behandelt war, den Förderer (3'), der mit dem Bakterizid behandelt
30 war, den Ausrichter (4'), der mit dem Bakterizid behandelt war und dem Bündler (5'), der mit dem Bakterizid gegangen waren, behandelt war, durchgeführt. Die gleichen Bestimmungen

wie vorstehend wurden hinsichtlich der Würste durchgeführt, die durch den sterilisierten Bündler (5') gegangen waren.

- 5 Die Ergebnisse sind in Tabelle XV aufgeführt.

Die Werte hinsichtlich der Vorrichtungen (2) bis (5) und (2') bis (5') wurden mit einer sterilisierten Gaze erhalten, die verwendet worden war, um eine Zone von 30 cm x 30 cm jeder dieser Vorrichtungen zu scheuern.

Tabelle XV

	Untersuchte Stellen	Standard- platten- zählung	Milch- säure bakterien	Organismen der Coliform
Übliches Verfahren	(1) Oberfläche der Wiener Würste im sauberen Raum (Zellen für jede Wurst)	$2,5 \times 10^2$	$1,8 \times 10^2$	+
	(2) Teil des Trommelschneiders, der die Würste berührt	$2,0 \times 10^2$	$8,8 \times 10^2$	+
	(3) Oberfläche des Förderers	$6,2 \times 10^3$	$5,2 \times 10^3$	+
	(4) Ausrichter	$7,2 \times 10^2$	$5,3 \times 10^3$	+
	(5) Bündler	$1,3 \times 10^4$	$2,5 \times 10^4$	+
	(6) Oberfläche der Würste, die durch den Bündler (5) passiert sind	$8,5 \times 10^4$	$5,7 \times 10^4$	+
Erfindungsgemässes Verfahren	(1') Wiener Würste (besprüht mit einer 10%igen Lösung des Bakterizids) im sauberen Raum	-	-	-
	(2') Produkt kontaktierenden Teil des Trommelschneiders, der mit einer 10%igen Lösung des Bakterizids besprüht ist	-	-	-
	(3') Oberfläche des Förderers, der mit einer 10%igen Lösung des Bakterizids besprüht ist	-	-	-
	(4') Ausrichter, der mit einer 10%igen Lösung des Bakterizids besprüht ist	-	-	-
	(5') Bündler, der mit einer 10%igen Lösung des Bakterizids besprüht ist	-	-	-
	(6') Oberfläche der Würste, welche durch den Bündler (5') passiert sind	-	-	-
	-: negativ, +: positiv			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.